



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

Lakhache Mohamed Elhadi

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Inorganique et environnement

Thème

Application catalytique d'un nanomatériau activé à base de déchets de verres

Soutenu le 02/07/2017 devant le jury composé de

Présidente	Mme. Ramdani Amina	MCA	Université Saïda
Encadreur	Mr. Adjdir Mehdi	MCA	Université Saïda
Co-Encadreur	Mr. Bendeddouche.C.Kamal	MCB	Université oran1
Examinatrice	Mme. Zaoui Fatiha	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).

Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à mon directeur de mémoire Mr. ***Adjdir Mehdi***, Maître de conférences A, je le remercie vivement d'avoir m'encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir à ce travail. Je le remercie très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail, pour l'esprit scientifique, la compréhension et la disponibilité durant toute la période de préparation de ce travail.

Ma plus grande appréciation pour la réalisation de ce mémoire est certainement à Mr. ***C.K. Bendeddouche***, qui m'a appris les compétences nécessaires de la partie organique et Pour les spectres RMN qui m'a accueillie au sein du laboratoire de synthèse organique appliqué (LSOA) et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au cours de mes séjours au laboratoire.

Je tiens à écrire un « Merci » aux Dr ***T. Benaïssa*** et Mr ***S. Daoudi***, pour avoir permis de réaliser les spectres infrarouges ainsi que pour les produits chimiques qu'ils m'ont fournis.

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

Je remercie aussi à Mr ***M. Boudinar***, Mme ***A. Ramdani*** et Mme ***F. Zaoui*** d'avoir accepté de juger mon travail de mémoire.

Je remercie Mr. ***A. Guendouzi***, et Mr. ***A. Kaid*** pour leur soutien et leurs sacrifices.

LAKHACHE MOHAMED ELHADI

Dédicace

A mes parents.

A ma famille.

A mes amis.

Lakhache Mohamed el Hadi

UIPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

MCM : Mobil Composition of Matter

TEOS : Tétra Ethyl Ortho Silane

TMOS : Tétra Methyl Ortho Silane

Fig : Figure

CTAB : Cetyl Trimethyl Ammonium Bromid

CMC : Concentration micellaire critique

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire de proton

RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire de carbone treize

R : Rendement

% : Pourcentage

nm : Nanomètre

Sox : Acide 8-hydroxyquinoline 5-sulfonique

pH : Potentiel hydrogène

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

DRX : diffractogramme 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

Figure	Titre	page
I-1	Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC	4
I-2	Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes	6
I-3	Diagramme de phase de CTAB-EAU	8
I-4	Représentation schématique de MCM-41	9
I-5	Schématisme du mécanisme de formation selon	13
I-6	Distribution des aires hydrophobe hydrophile dans la MCM-41	15
I-7	Exemple de la réaction de condensation de Knoevenagel	20
I-8	Mécanisme de la réaction de Gewald.	21
I-9	Synthèse de Hantzsch pyridine	21
I-10	Synthèse de Feist-Benary	22
I-11	Synthèse de drogue anti malarique par la condensation de Knoevenagel.	22
I-12	Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines tertiaires)	22
I-13	Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines secondaires)	23
II-1	Principe de la loi de Wulff-Bragg	26
II-2	Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41.	26
II-3	Représentation schématique de principe de XRF	27
II-4	Appareil utilisé dans l'analyse XRF	27
II-5	Appareil utilisé dans notre analyse IR.	28
II-6	Appareil utilisé dans l'analyse RMN.	29
II-7	Spectrophotomètre d'absorption atomique	30
III-1	Verre usé utilisé dans la synthèse du MCM-41	34
III-2	Synthèse du nanomatériau MCM-41-Sox	35
III-3	Schéma de la réaction adoptée par les trois catalyseurs	38
IV-1	Diffractogramme de rayons X de verre usagé après fusion alcaline	40
IV-2	Spectre DRX du nanomatériau MCM-41-Sox non calciné	41
IV-3	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 calciné (C)	42

IV-4	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC)	42
IV-5	Spectre IR de (CTAB-Sox)	43
IV-6	Spectre IR du nanomatériau non calciné (MCM-41-Sox)	43
IV-7	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de cuivre (en noire) et de Fer (en rouge) sur MCM-41-Sox	45
IV-8	Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe^{2+} assimilé en noire ; Cu^{2+} assimilé en rouge) à 25 °C	47
IV-9	Réaction de condensation de Knoevenagel	48
IV-10	Mécanisme proposé de condensation de Knoevenagel	49
IV-11	Spectre RMN ^1H	51
IV-12	Spectre RMN ^{13}C Découplé Totalement	52
IV-13	Spectre RMN ^{13}C Non Découplé Totalement	52
IV-14	Spectre RMN ^{13}C Dept 135	53

Liste des Tableaux

Figure	Titre	page
I-1	Principaux matériaux mésoporeux	7
I-2	Influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physico- Chimiques	13
III-1	Constantes du produit de solubilité de sel de fer et de cuivre	36
IV-1	Composition chimique de verre usagé par XRF	40
IV-2	Effet de pH de l'ion Cu(II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox	46
IV-3	Effet de pH de l'ion Fe(II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox	46
IV-4	Rendement de fixation des métaux mix sur MCM-41-Sox	46
IV-5	Courbe d'étalonnage	47
IV-6	Rendement obtenu de chaque catalyseur	48
IV-7	Déplacement chimique RMN ^1H expérimental en ppm	50
IV-8	Déplacement chimique RMN ^1H théorique en ppm	50
IV-9	Déplacement chimique RMN ^{13}C expérimental en ppm	51
IV-10	Déplacement chimique RMN ^{13}C théorique en ppm	51

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	
I-1 Introduction.....	4
I-2 Les matériaux poreux.....	4
I-3 Les matériaux mésoporeux.....	4
I-4 Les différents types de matériaux mésoporeux.....	6
I-5 Mésophases.....	7
I-6 Généralité sur le MCM-41.....	9
I-6-1 Définition.....	9
I-6-2 Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41.....	9
I-6-3 Synthèse conventionnelle.....	10
I-6-4 Synthèse non conventionnelle.....	10
I-6-5 Mécanisme de formation.....	12
I-6-6 Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant.....	13
I-6-7 Effet de l'ajout d'agent co-structurant.....	14
I-7 Propriétés et activités.....	14
I-7-1 Caractère hydrophobe/hydrophile de la surface.....	14
I-7-2 Taille des pores.....	15
I-7-3 Epaisseur de parois.....	15
I-7-4 Stabilité hydrothermique.....	16
I-8 Applications.....	17
I-8-1 Adsorption et séparation.....	17
I-8-2 Catalyseurs acides.....	17
I-8-3 Catalyseurs basiques.....	18
I-8-4 Catalyseurs redox.....	18
I-8-5 Comme support catalytique.....	19
I-9 Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel (l'aldolisation).....	20
I-9-1 Réactifs et conditions.....	20
I-9-2 Mécanisme de la condensation de Knoevenagel.....	22
Chapitre 2 : Techniques d'analyse	
II-1 Diffraction des rayons-X.....	25
II-2 Dispersif fluorescence X (XRF).....	27
II-3 La spectroscopie Infrarouge (IR).....	28
II-4 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	29

II-4-1 Caractérisation par RMN ¹³ C.....	29
II-4-2 Caractérisation par RMN ¹ H.....	29
II-5 Absorption atomique (AAS).....	30
Chapitre 3 : Etude expérimentale	
III-1 Généralités sur les verres.....	33
III-2 Définition du verre.....	33
III-3 Extraction de silice	34
III-4 Synthèse de MCM-41-Sox.....	34
III-5 Application à l'Adsorption.....	35
III-5-1 Effet de pH.....	35
III-6 Synthèse des catalyseurs.....	36
III-7 Application catalytique.....	37
Chapitre 4 : Résultats et discussions	
IV-1 Introduction.....	40
IV-2 Diffraction de rayons X (DRX).....	40
IV-2-1 Résultat du traitement de verre.....	40
IV-2-2 Diffraction de rayon X du nanomatériau MCM-41-Sox NC.....	41
IV-3 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF).....	42
IV-4 Optimisation de pH.....	45
IV-5 Réaction de Knoevenagel.....	47
IV-6 Réaction par chauffage au bain-marie.....	48
IV-7 Etude structurale du produit obtenu.....	50
IV-7-1 RMN ¹ H.....	50
IV-7-2 RMN ¹³ C.....	50
IV-7-Conclusion.....	54
Conclusion générale.....	56
Référence bibliographique.....	59
Résumé	

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux sont des matériaux de grand intérêt dans 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 composée 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 1 cm³/g). A cause de leurs prix exorbitants, ou 5 g de MCM-41 vaut 250 Euro selon Sigma-Aldrich, leurs utilisations à l'échelle industrielle sont limitées. Peu de travaux dans la littérature sont consacrés à remplacer les réactifs de laboratoire qui sont chers et toxiques, par ceux moins chers et moins toxiques pour réduire leurs coûts. Parmi ces sources et à titre d'exemple, on cite les sondes volantes et les argiles.

Dans cette étude on propose une nouvelle source qui considéré comme déchet, cette source est le verre usé ou (verre usagé). Ce verre usé n'est pas exploité à grand échelle. Dans cette approche on veut valoriser ce déchet comme une valeur ajoutée.

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

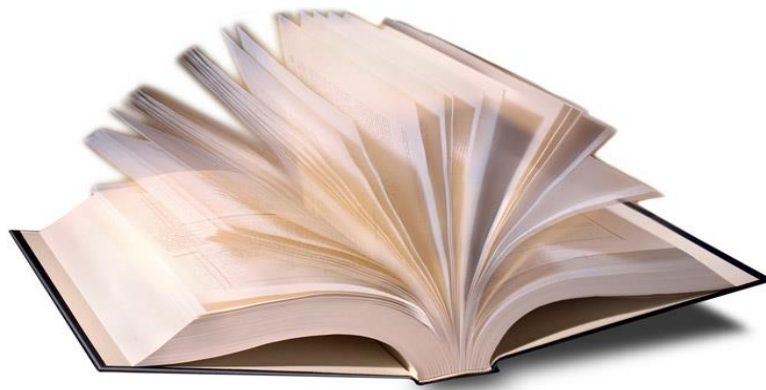
Notre étude est répartie en trois volets principaux :

- Le premier volet est une étude bibliographique qui donnera 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'utilisation de verre usé comme source de silice dans la synthèse des nanomatériaux.
 2. Le dopage des nanomatériaux par différents métaux issu des rejets tels que le cuivre et le fer pour la formation des catalyseurs efficace et à faible coût.
 3. La valorisation de ses catalyseurs dans une réaction 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

Etude bibliographiques



I-1 Introduction :

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores selon la classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) (Sing 1985) qui a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores (Figure. I. 1):

- Les microporeux : $\Phi \leq 2$ nm zéolite : ZSM-5, Ω , β , MCM-22, stilbite, chabazite, mordenite.....
- Les mésoporeux : $2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$ M41S, SBA-x
- Les macroporeux : $\Phi > 50$ nm céramique, gel de silice, résine

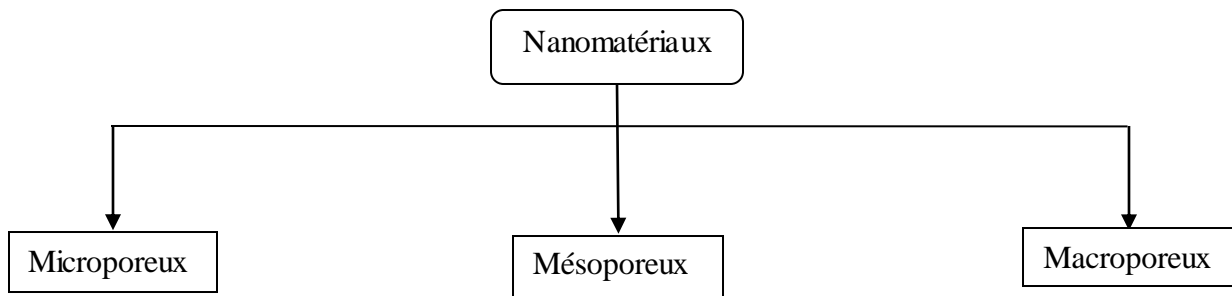


Fig I-1 Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.

I-2 Les matériaux poreux :

Les matériaux microporeux (les zéolithes) sont à base de silice et d'aluminium, ou d'alumino-phosphates. À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe inclue notamment des silices poreuses, des verres, des gels, ...etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux qui 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. La classe des matériaux mésoporeux nécessitent un grand intérêt, dû à leur propriétés structurales et texturales, dans divers domaines tel que la catalyse (Ariga, Vinu et al. 2012), l'adsorption (Moller and Bein 1998), la chromatographie (Bruzzoniti, Sarzanini et al. 2011)ect.

I-3 Les matériaux mésoporeux :

En 1992 les chercheurs de Mobil Corporation ont rapporté la synthèse directe d'une nouvelle famille de matériaux silicatés mésoporeux (M41S) basée sur la méthode du cristal liquide structurant (LCT : liquid cristal templating) (Kresge, Leonowicz et al. 1992). Le plus connu de cette famille des matériaux est la MCM-41. L'approche du LCT est d'orienter la synthèse des aluminosilicates ou d'autres hétéroatomes vers des structure bien définis avec des pores bien ajustés allant jusqu'à 40 nm dépassant largement les tailles des pores des

zéolites (< 1.5 nm). La surface spécifique extrêmement élevée (> 1000 m²/g) et l'uniformité des tailles de pore sont parmi les propriétés importantes de ces matériaux.

L'approche LCT pour la synthèse des matériaux de type M41S utilise l'agrégation de molécules d'agent tensioactif comme structurant. Ces molécules d'agent tensioactif sont constituées de deux parties différentes : une tête polaire et une chaîne non polaire. Les affinités des deux parties rendent les molécules d'agent tensioactif amphiphiles, à savoir capable d'agir l'un sur l'autre avec des parties polaires et non polaires. Ces tensioactifs forment des micelles dans l'eau autour desquelles les espèces inorganiques polymérisent pour former le réseau plein continu encapsulant les micelles. Le squelette inorganique est localement amorphe et la porosité est créée par le déplacement des micelles organiques d'agent tensioactif par extraction ou calcination.

Plusieurs structures à porosité contrôlée correspondant aux phases liquides cristallines de divers agents tensioactifs ont été synthétisées. La structure la plus commune est celle de symétrie hexagonale bidimensionnel (de groupe d'espace $P6mm$) se composant de rangées hexagonales fermées entourant les micelles cylindriques d'agents tensioactifs.

Des phases lamellaires ont également été obtenues. Celles-ci ne sont généralement pas stables après l'élimination de l'agent tensioactif.

Diverses phases cubiques ont été également rapportées. La phase cubique bicontinue de symétrie ($Ia3d$) est obtenue par synthèse en milieu alcalin. Une autre phase cubique est la $Pm3n$ composée de micelles sphériques dans un arrangement cubique.

Les principaux matériaux rapportés dans le travail des chercheurs de Mobil sont désignés sous le nom de MCM-41 (phase hexagonale de $P6mm2D$), de MCM-48 (phase cubique $Ia3d$) et de MCM-50 (phase lamellaire) comme illustré sur la figure 1.2. La structure uniforme des pores et la surface élevée de ces mésophases les identifient en tant que solides poreux exceptionnels. La MCM-41 a attiré une attention considérable axée sur l'opportunité de son application industrielle potentielle ainsi que sur les conditions de synthèses (type de précurseur, rapports molaires, température, pH, etc.).

Plusieurs groupes ont rapporté des méthodes alternatives de synthèse basées sur le mécanisme de LCT pour la préparation des matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de MCM et des propriétés de parois améliorées.

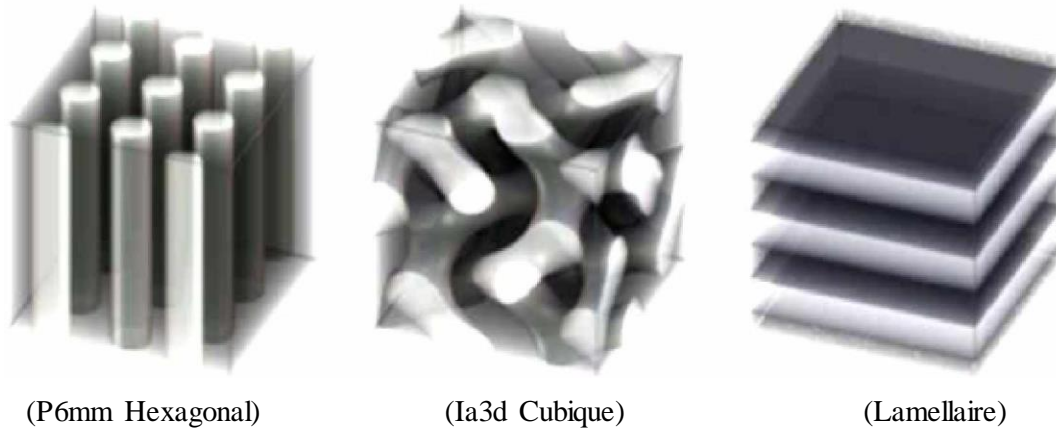


Fig I-2 Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes

Plusieurs systèmes d'agent tensioactif ont été employés pour changer la taille de pore et les propriétés des produits mésoporeux. La dimension des pores est liée à la longueur de la chaîne hydrophobe de l'agent tensioactif. Les agents tensioactifs utilisés dans la préparation des matériaux mésoporeux peuvent être anioniques comme dodecylsulphate de sodium (Huo, Margolese et al. 1994; Huang, Dunn et al. 2000), cationiques tel que les halogénures d'ammonium d'alkyltriméthyle (Kresge, Leonowicz et al. 1992) ou neutres par exemple les amines, les oxydes de polyéthylène (EOx) (Bagshaw, Prouzet et al. 1995), alkyl (oxyde de polyéthylène) (Schmidt-Winkel, Lukens et al. 1999). Des copolymères hydrosolubles de triblock ont été également employés pour créer des matériaux avec des tailles beaucoup plus grandes de pore entre 5- 30 nm selon le polymère comparées aux micelles conventionnelles de plus petites molécules d'agent tensio-actif (< 10 nm) (Schmidt-Winkel, Lukens et al. 1999).

I-4 Les différents types de matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques, mais des méthodes ont été plus tard étendues aux conditions acides et ont mené à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-n (n = 1-3, 8, 11, 12, 14,15, 16) **S**ainta **B**arbara **A**morphous de symétries hexagonales et cubiques variables (Yang, Zhao et al. 1998).

Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse de type hexagonal désordonné, par exemple des MSU (**M**ichigan **S**tate **U**niversity) (Bagshaw, Prouzet et al. 1995). et HMS (**H**ollow **M**esoporous **S**ilica) (Zhang, Pauly et al. 1997).

Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau 1.1.

Tableau I-1 Les principaux matériaux mésoporeux

Code	Dimensionnalité, ordre de Groupe de symétrie	type de surfactant	Milieu	taille moyenne pore (nm)	Référence
MCM-41	2D hexagonal ($P6mm$)	cationique	basique	3.70	(Beck,1992)
MCM-48	Cubique ($Ia3d$)	cationique	basique	3.49	
FSM-16	2D hexagonal ($P6mm$)	cationique	basique	2.80	(Inagaki,1993)
SBA-1	Cubique ($Pm3n$)	cat/anionique	acide	2.00	(Huo, 1994)
SBA-2	3D hexagonal ($P6_3/mmc$)	Gemini	acide	2.22	(Huo, 1995)
SBA-3	2D hexagonal ($P6mm$)	cationique/anionique	acide	2.77	(Huo, 1994)
SBA-8	2D Rectangulaire (cmm)	bolaform	acide	1.87	(Zhao, 1999)
SBA-11	Cubique ($Pm3m$)	neutre	acide	2.50	(Zhao, 1998b)
SBA-12	3D hexagonal ($P6_3/mmc$)	neutre	acide	3.10	(Zhao, 1998b)
SBA-14	Cubique ($Pm3n$)	neutre	acide	2.40	(Zhao, 1998b)
SBA-15	2D hexagonal ($P6mm$)	neutre	acide	7.80	(Lukens,1999)
SBA-16	Cubique ($Im3m$)	neutre	acide	5.40	(Zhao,1998b)
HMM	3D hexagonal ($P6_3/mmc$)	neutre	basique	2.70	(Inagaki,1999)
MSU	Hexagonal (désordonné)	neutre	neutre	3.10-5.80	(Bagshaw,1995)
MSU-G	Lamellaire	cationique	neutre	3.20	(Ryoo, 1996)
HMS	Hexagonal (désordonné)	neutre	neutre	2.80	(Zhang, 1997)
KIT-1	Hexagonal (désordonné)	neutre	basique	3.52	(Mokaya,1996)

I-5 Mésophases :

Les interactions entre les micelles dépendent de la concentration de l'agent tensioactif et ont une influence importante sur la géométrie des micelles. On peut observer cet effet dans les diagrammes de phase agent tensioactif-eau. Comme exemple, le diagramme de phase du bromure de cetyltriméthylammonium dans l'eau est donné dans la figure1.3. Les micelles ne sont pas formées au-dessous de la concentration micellaire critique, C.M.C = 0.9 mmol/L.

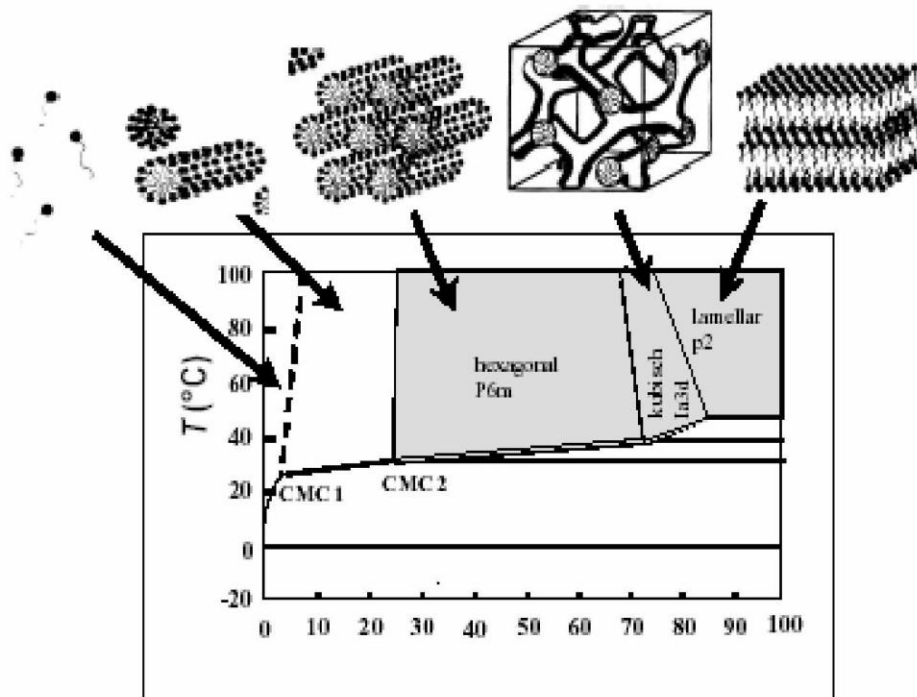


Fig I-3 Le diagramme de phase de CTAB-EAU (DANS, DE et al.)

Au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC) ou CMC1, l'agent tensio-actif est présent aussi bien comme micelles que comme monomères. La quantité de micelles augmente avec la fraction de masse de l'agent tensioactif. La plus basse température à laquelle les micelles peuvent se former s'appelle la température de Krafft et notée T_k , elle dépend de la solubilité de l'agent tensio-actif (Aseyev, Tenhu et al. 2010). Au-dessous de la température de Krafft, l'agent tensio-actif se présente sous forme de cristaux hydratés.

Quand la fraction de masse de l'agent tensio-actif augmente, les micelles s'approchent de plus en plus étroitement et s'organisent dans une rangée ordonnée, une mésophase (Aseyev, Tenhu et al. 2010). Quand la limite de stabilité des micelles sphériques est atteinte CMC2, des micelles cylindriques sont formées. Au-delà de la CMC2, les agrégats peuvent avoir plusieurs formes autres que l'hexagonale comme la forme cubique ou lamellaire, selon la nature du tensioactif et du contre ion, la température et la force ionique de la solution.

I-6 Généralité sur le MCM-41 :

I-6-1 Définition :

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

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

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

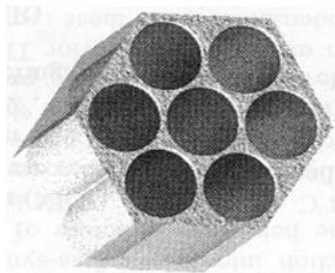


Fig I-4 Représentation schématique de MCM-41

I-6-2 Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41 :

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

I-6-3 Synthèse conventionnelle :

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

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

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

1. Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau (hexagonale, cubique, lamellaire).
2. Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS...).
3. Un solvant (eau, éthanol...).
4. Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

I-6-4 Synthèse non conventionnelle :

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

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

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

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

Il existe deux sources de silice :

a)-La source naturelle :

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

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

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

b)-La source synthétique :

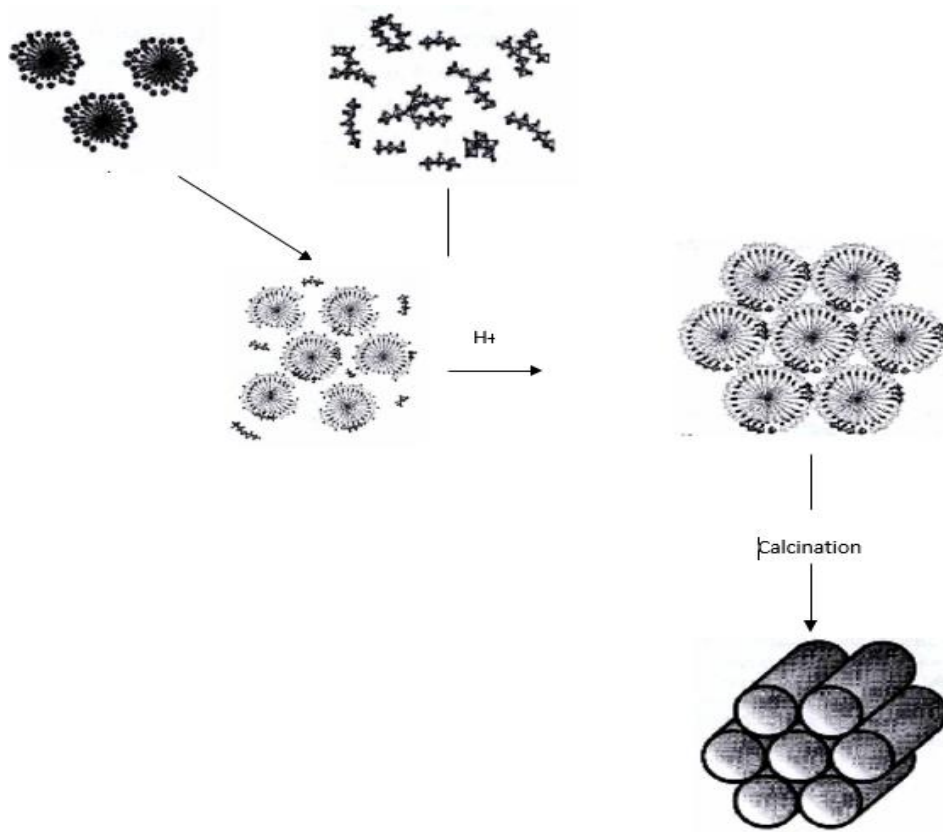
Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée. Cette forme de silice est la plus désordonnée et également la plus réactive. Le modèle le plus courant pour décrire la silice amorphe est le suivant : elle est formée d'anneaux d'atomes de silicium reliés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

I-6-5 Mécanisme de formation :

La grande ressemblance des structures finales avec les phases cristallines observées dans les solutions des tensioactifs pures donne la formulation du mécanisme (LCT) où la silice polymérisée sur la surface des phases liquides cristallines formées par l'agrégation du tensioactif (Zlang 1998).

Cependant, les chercheurs n'ont toujours pas pu expliquer le fait que la synthèse des matériaux mésoporeux soit réalisée avec des concentrations faibles pour la formation des cristaux liquides (Auvray, Petipas et al. 1989).

Cependant, un mécanisme alternatif a été proposé sous différents modèles, il suggère que l'interaction entre les silicates et les tensioactifs agit comme une force qui conduit à la formation de structures qui déterminent la nature finale des matériaux mésoporeux.



FigI-5 Schématisation du mécanisme de formation selon (Luechinger, Frunz et al. 2003).

I-6-6 Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant :

La longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant influe fortement sur les paramètres physico-chimiques des matériaux mésoporeux tels que la MCM41. (tableau I.2) résume tous les résultats (Kleitz, Schmidt et al. 2003)

Tableau I-2 Influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physico- Chimiques.

Matériaux	a_0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_{Pore} (cm^3/g)	D (Å)	C (Å)
C ₁₂ -MCM-41	3.51	1035	0.51	25.5	14.5
C ₁₄ -MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9	17.0
C ₁₆ -MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1	17.0
C ₁₈ -MCM-41	4.80	995	0.79	38.3	19.0

a_0 : paramètre de la maille hexagonale, D : diamètre des pores, C : épaisseur des parois

La taille des pores est contrôlée par l'utilisation des tensioactifs avec des longueurs de chaînes variables :

- Une chaîne de 8 carbones donne des pores de 18 Å
- Une chaîne de 16 carbones donne des pores de 33 Å
- Une chaîne de 18 carbones donne des pores de 38 Å.

I-6-7 Effet de l'ajout d'agent co-structurant :

Lin. 1999 a synthétisé la Si-MCM41 et la Al-MCM41 en utilisant des nouveaux agents co-structurants tels que méthylamine, diméthylamine, éthylamine, diéthylamine au lieu de NaOH et TMAOH. Ils sont réussis à :

1. Synthétiser des matériaux de bonne qualité en utilisant des bases faibles (les amines) ;
2. Facilite l'incorporation de l'Aluminium en absence des cations alcalin.

I-7 Propriétés et activités :

I-7-1 Caractère hydrophobe/hydrophile de la surface :

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

L'étude de la distribution des groupements silanols et de l'adsorption de l'eau sur les matériaux calcinés a prouvé que l'isotherme d'adsorption de l'eau sur MCM-41 calciné était le type V, suggérant une interaction faible de l'eau avec la surface à basse pression de vapeur (Llewellyn, Schüth et al. 1995) et un certain caractère hydrophobe de la surface. Cependant, il a été montré que l'isotherme d'adsorption de l'eau est moyennement réversible à cause de chimisorption de l'eau (Inagaki and Fukushima 1998).

La spectroscopie IR montre que des secteurs séparés des groupements silanols d'isolement (hydrophobes) et les groupements silanols adjacents (hydrophiles) sont présents sur la surface (figure I.6), et que l'hydrolyse des ponts siloxane par l'eau adsorbée a augmenté la concentration des groupements silanols et le caractère hydrophile (Cauvel, Brunel et al. 1997).

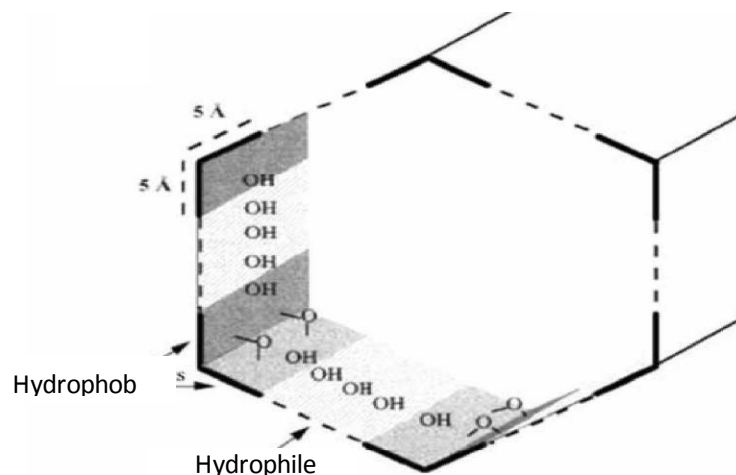


Fig I-6 distribution des aires hydrophobe hydrophile dans la MCM-41

I-7-2 Taille des pores :

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par une distribution régulière de leurs pores. La taille finale de ces pores est en relation directe avec la longueur de la chaîne alkyl de l'agent structurant. Depuis les premières communications sur la MCM-41, les plus grands pores peuvent être formés quand des produits organiques auxiliaires sont ajoutés à la préparation. Dans la pratique, l'addition d'huile permet la formation des micelles gonflées qui participent à la formation des mésophases avec une plus grande cellule d'unité. La nature d'huile affecte l'efficacité du gonflement de micelle. Les plus grands pores sont obtenus quand des produits organiques 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) sont ajoutés à la préparation comme agent gonflant (Kresge, Leonowicz et al. 1992). Sayari et al. 1996 ont rapporté qu'on peut obtenir le gonflement par les amines gras. Blin et al. 2000 ont réalisé une expansion remarquable de MCM-41 avec le décane en ajoutant l'huile à la solution d'agent tensioactif. Les copolymères PEO-PPO-PEO triblock laissent former les matériaux mésoporeux avec des pores plus grands que les pores formés par des agents tensio-actifs (Zhao, Huo et al. 1998).

I-7-3 Epaisseur de parois :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 possèdent une paroi amorphe de silice dite épaisseur, résultant d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur qui détermine la stabilité thermique des matériaux mésoporeux peut

varier entre 5 Å (1 à 2 tétraèdres de SiO₄ composent la paroi) à 20 Å (5 à 6 tétraèdres) en jouant sur un simple paramètre, l'alcalinité du milieu de synthèse (Tang, Li et al. 2012).

I-7-4 Stabilité hydrothermique :

Les matériaux mésoporeux tels que la MCM-48 et la MCM-41 ont une faible stabilité hydrothermique dans les solutions aqueuses ou l'eau à des températures élevées. (Kim and Inui 1996). En se référant au diagramme de diffraction de rayons X de MCM-41 et de MCM-48 calcinés chauffés à 343 et à 373 K respectivement dans l'eau (dans un litre d'eau on met 1 g de solide), ont remarqué que tous les échantillons ont perdu une partie de leurs cristallinités à longue distance une fois chauffés dans l'eau à 343 K pendant 12 heures. Dans ce contexte, les travaux de (Landau 1999) suggèrent que les échantillons avec des murs épais sont plus résistants au traitement à l'eau.

La composition du réseau inorganique affecte la stabilité hydrothermique des matériaux mésoporeux. Ainsi, il a été montré que la présence de l'aluminium dans le réseau silicaté augmente la stabilité du matériau dans l'eau bouillante (Kawi and Shen 2000). Toutefois, Mokaya et al 2000 ont remarqué que la stabilité du matériau n'augmente pas linéairement avec la concentration d'aluminium (Mokaya 2000). Il a aussi noté qu'un échantillon avec un rapport Si/Al= 23 présente une meilleure stabilité lors du traitement dans l'eau bouillante que des échantillons avec Si/Al= 8.5 ou 41. Cet effet a été attribué à un meilleur effet d'aluminium dans les emplacements extérieurs par comparaison à l'aluminium situé à l'intérieur des murs.

I-8 Applications :**I-8-1 Adsorption et séparation :**

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées (Ravikovitch, Domhnaill et al. 1995). Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation. Le contrôle des propriétés du fluide dans le canal ordonné peut développer de nouvelles applications.

En effet, la taille uniforme des pores est un facteur important dans plusieurs méthodes de chromatographie et de séparation. Ainsi il a été proposé l'utilisation des matériaux mésoporeux structurés avec des tensioactifs pour colonne dans : la chromatographie d'exclusion, l'HPLC phase normal (Grün, Kurganov et al. 1996) la chromatographie en phase gazeuse et l'HPLC énantiosélective (Thoelen, Paul et al. 2000). La maîtrise de la structure des matériaux et en particulier de sa morphologie sphériques sont des paramètres déterminants pour les applications réussies en chromatographie (Grün, Lauer et al. 1997). La sélectivité de la taille à l'échelle du nanomètre a pu ouvrir de nouvelles applications dans la séparation de molécules biologiques.

Dans le domaine de matériaux poreux, les MTS (**M**icelle-**T**emplated **S**ilica) devraient concurrencer les matériaux bien établis, comme les zéolites et les gels de silice. Leurs propriétés particulières peuvent ouvrir de nouveaux champs d'application, mais la question qui se pose est si l'amélioration des méthodes par contrôle de la porosité justifie le choix d'un nouveau matériel au lieu du conventionnel. Dans le domaine de stockage d'hydrogène, plusieurs travaux ont été réalisés dans ce domaine changeons les métaux de transitions incorpores pour avoir le meilleur taux d'adsorption (Wu, Gao et al. 2009).

I-8-2 Catalyseurs acides :

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur des réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM-41. Il a été montré que l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante. Dans ce cadre, tous les efforts se sont tournés vers l'augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de silicium et le nombre d'atomes d'aluminium dans les

MCM. Les chercheurs sont arrivés à un rapport de 2. Le problème de la modification de la structure lors de la calcination a ensuite été abordé ; le nombre d'atomes d'aluminium tétra coordonnés diminuant après calcination.

Les matériaux mésoporeux ont été largement étudiés en ce qui concerne leur utilisation dans des réactions de craquage et d'hydrocraquage. Malheureusement, les inconvénients de la faible acidité et de la basse stabilité hydrothermique des catalyseurs MCM-41 réduisent les avantages de l'accessibilité des pores même pour les grosses molécules. Néanmoins, les catalyseurs MCM-41 montrent une activité substantielle pour les substances encombrantes telles que l'huile de palme et l'asphalte (Byambajav and Ohtsuka 2003). Les silices FSM-16 (**F**olded **S**heets **M**esoporous) sont actives dans la dégradation thermique du polyéthylène en fioul (Uddin, Sakata et al. 1998). Pour de petites molécules, telles que 1-butène, n-hexane, n-heptane ou les hydrocarbures cycliques tels que la tétraline et la décaline, l'activité de MCM-41 est très inférieure à celle de la zéolite bêta, et comparable à celle des aluminosilicates amorphes (Auroux 2002). L'Al-MCM-41 exhibe une meilleure activité dans les réactions de Diels-Alder pour les grosses molécules organiques comparées aux zéolites ZSM-5 et HY (Onaka, Hashimoto et al. 2003). Dans la réaction du cyclopentadiène avec le crotonaldéhyde, MCM-41 greffé par l'isopropoxide d'aluminium montre l'activité la plus élevée comparée à Al-MCM-41 préparé par la méthode directe.

I-8-3 Catalyseurs basiques :

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

I-8-4 Catalyseurs redox :

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup des cas, c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux, parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables.

Les Ti-zéolites, tels que TS-1, les TS-2 et le Ti- β , sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques (Huybrechts, De Bruycker et al. 1990; Gontier and Tuel 1994), de tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les

matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition tels que Zr, V, Cr, Mg, Fe et Cu sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs. Ti-MCM-41 a été très tôt étudié en tant qu'un catalyseur d'oxydation sélective, de tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre hydrocarbures.

Les catalyseurs Fe/SBA-15 calcinés dans lesquels seulement une faible quantité de Fe^{3+} octaédrique est détectée montrent une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H_2O_2 comme oxydant (Nozaki, Lugmair et al. 2002). Les Mn-MCM-41, préparés par la méthode d'échange ionique de tensioactif, montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène (Yonemitsu, Tanaka et al. 1998).

Co-MCM-41 et Ni-MCM-41 sont actifs dans l'oxydation du benzène ou l'oxydation du styrène en phase liquide pour donner le phénol ou l'aldéhyde benzoïque respectivement avec du H_2O_2 comme oxydant (Parvulescu and Su 2001). La déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes pour obtenir les alcènes par V-MCM-41 a été aussi rapportée (Solsona, Blasco et al. 2001).

I-8-5 Comme support catalytique :

L'idée ici est de fonctionnaliser la MCM-41 avec une molécule organique; ainsi, la mobilité des espèces chimiques est grandement facilitée, et la surface de réaction devient bien plus importante. Par exemple, les hétéropolyacides comme $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ qui ont des sites très acides mais une surface interne faible, peuvent être insérés dans MCM-41, ils se dispersent alors dans tout le matériau et il en résulte une très grande réactivité. Ainsi par exemple, les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapides avec un tel matériau qu'avec le HPA pur, et même qu'avec H_2SO_4 . Un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité des réactions ainsi catalysées. MCM-41 est aussi exploité en tant que support catalytique pour différents types d'application en greffant des entités actives à partir des métaux nobles(Junges, Jacobs et al. 1995).

I-9 Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel (l'aldolisation)

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utile pour la synthèse des doubles liaisons C=C, dans cette réaction les aldéhydes et les cétones réagissent avec les composés de méthylène actif en présence d'une base faible, pour avoir les composés α, β -insaturés de dicarbonyl avec la libération de l'eau. Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la condensation catalysée par diéthylamine du malonate diéthylique avec du formaldéhyde en lequel il a isolé le tetraethyl propane-1, 1, 3,3- tetracarboxylate. Deux ans après, il a effectué la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acetoacetate éthylique utilisant la pipéridine comme catalyseur, il a obtenu l'acetoacetate éthylique de benzylidene comme produit final avec des très bons rendements (Postole, Chowdhury et al. 2010)

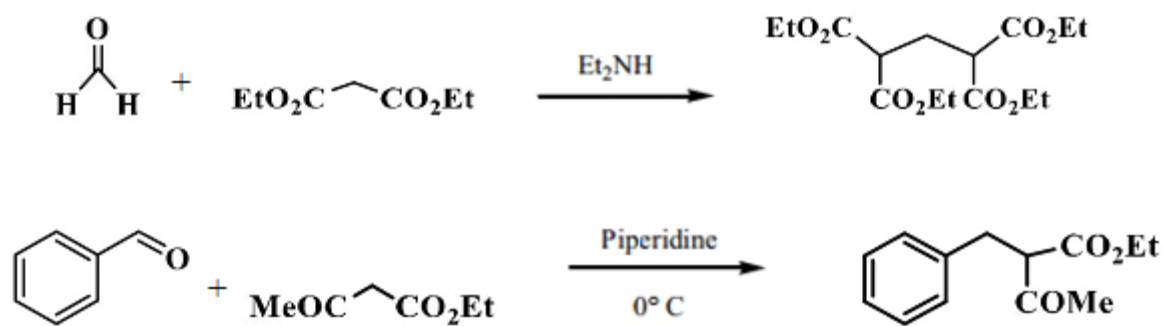


Fig I-7 Exemple de la réaction de condensation de Knoevenagel

I-9-1 Réactifs et conditions

On peut effectuer cette réaction dans des conditions simples par la réaction d'un aldéhyde (les cétones peuvent également être utilisées, mais réagissent beaucoup plus lentement) avec un composé de méthylène actif dans l'acide acétique comme solvant (on peut utiliser d'autres solvants comme le DMF ou bien le H₂O) (Sanchez Duque, Allais et al. 2010) (McNulty, Steere et al. 1998) (Majumdar, Taher et al. 2009) (Deb and Bhuyan 2005). Les composés qui contiennent un méthylène actif doivent contenir deux groupes attracteurs d'électrons, et les exemples typiques incluent les esters et acides maloniques, malononitrile, et acétyl acétone. Les deux groupes retirant peuvent également être différents comme les esters acétylacétiques et le cyano acide acétique (Feroci, Orsini et al. 2008; Sanchez Duque, Allais et al. 2010) La réaction de condensation de Knoevenagel nécessite l'utilisation d'un catalyseur habituellement une amine primaire, secondaire ou tertiaire ou leurs sels d'ammonium.

Les catalyseurs les plus utilisés sont : triéthylamine, pyridine, piperidine ou éthylenediamine. La réaction de condensation peut être catalysée non seulement par des bases, mais également par des acides (acides de Lewis), ou des catalyseurs contenant les deux emplacements d'acido-basique (Feroci, Orsini et al. 2008; Postole, Chowdhury et al. 2010)

Synthétiquement, la réaction de Knoevenagel est très utile, la synthèse de Hantzsch pyridine, la réaction de Gewald et la synthèse de Feist-Bénary furane... sont des réactions qui contiennent une étape de réaction de Knoevenagel (Sanchez Duque, Allais et al. 2010)

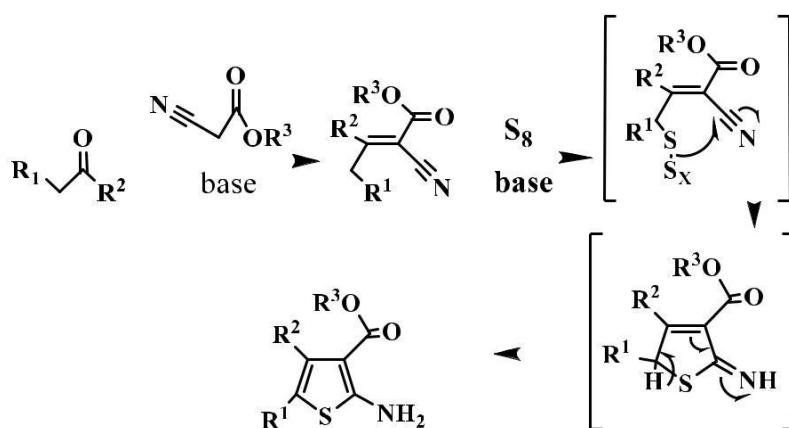


Fig I-8 Mécanisme de la réaction de Gewald.

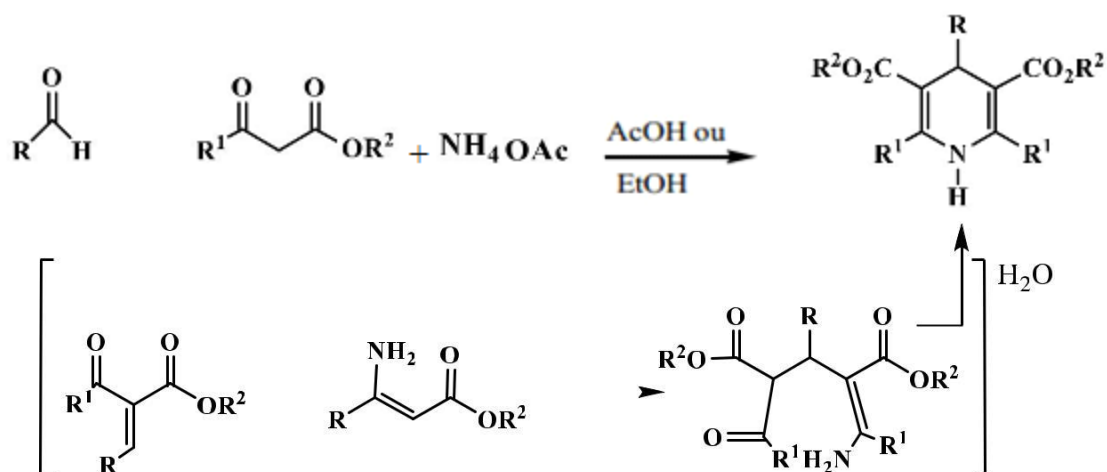


Fig I-9 Synthèse de Hantzsch pyridine.

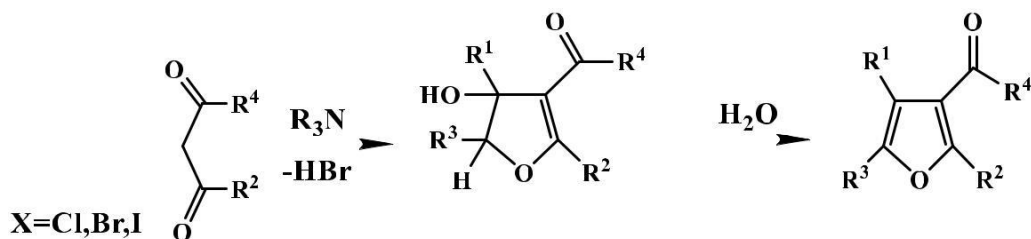


Fig I-10 Synthèse de Feist-Benary.

La réaction de Knoevenagel est employée comme étape principale dans la synthèse du lumefantrine, une drogue anti malarique (un composant de Coartem) (Beutler, Fuenfschilling et al. 2007).

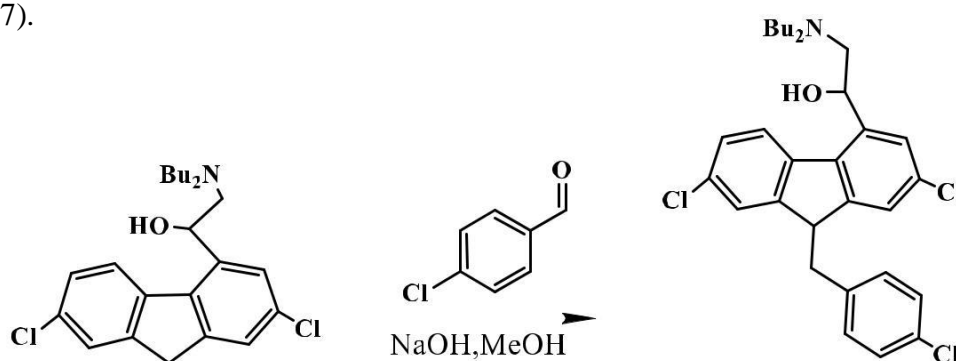


Fig I-11 Synthèse de drogue anti malarique par la condensation de Knoevenagel.

I-9-2 Mécanisme de la condensation de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est un type de réaction d'aldolisation, et le mécanisme exact dépend du catalyseur utilisé (Zhang, Lai et al. 2004). Il y a deux mécanismes pour la réaction de Knoevenagel

Le premier est le mécanisme de Hann-Lapworth, proposé en 1904, le mécanisme concerne l'utilisation des amines tertiaires comme catalyseurs, quand des amines tertiaires sont employées comme catalyseurs, on remarque une formation d'une intermédiaire de β -hydroxydicarbonyl (Huang and Bergmeier 2008; Majumdar, Taher et al. 2009).

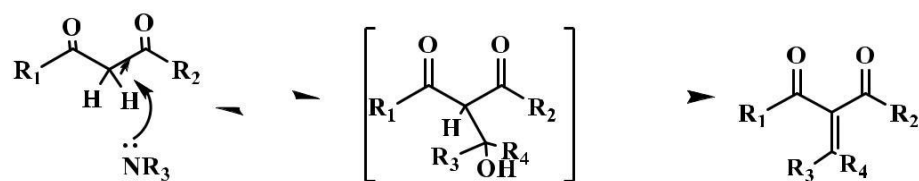


Fig I-12 Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines tertiaires)

Quand des amines primaires ou secondaires sont employées comme catalyseurs, l'aldéhyde et l'amine se condensent pour former le sel d'iminium qui réagit alors avec l'enolate.

En conclusion, une élimination provoque le dicarbone insaturé désiré ou les composés relatifs (Kinastowski and Mroczyk 1984)

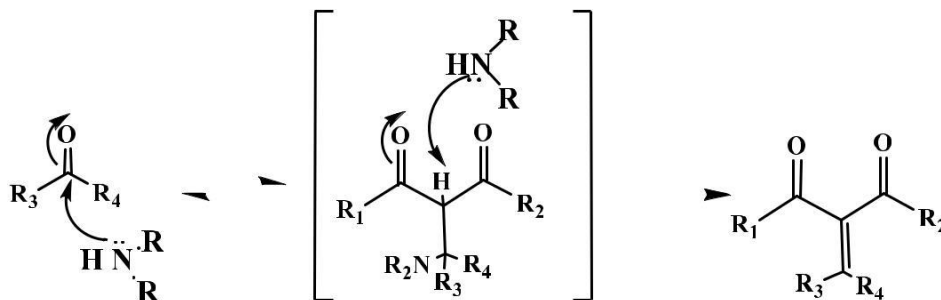


Fig I-13 Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines secondaires)

Les produits finaux issus de la réaction de condensation qui possèdent une double liaison α, β -insaturés peuvent être utilisé dans des additions de Michael ou cyclo addition de Diels-Alder.

Chapitre II

Techniques d'analyse

II-1 Diffraction des rayons-X

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

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

Tel que

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

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

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} .

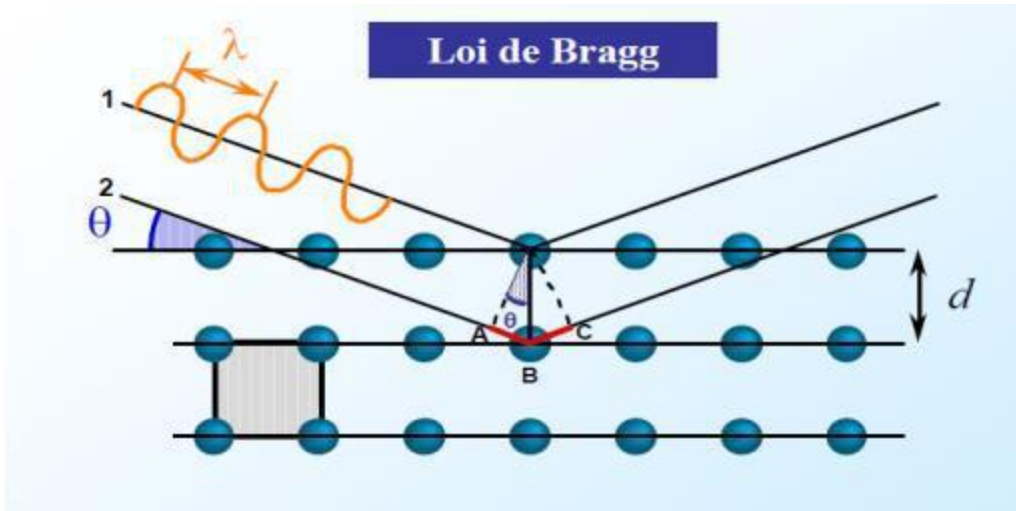


Fig II-1 Principe de la loi de Wulff-Bragg

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

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

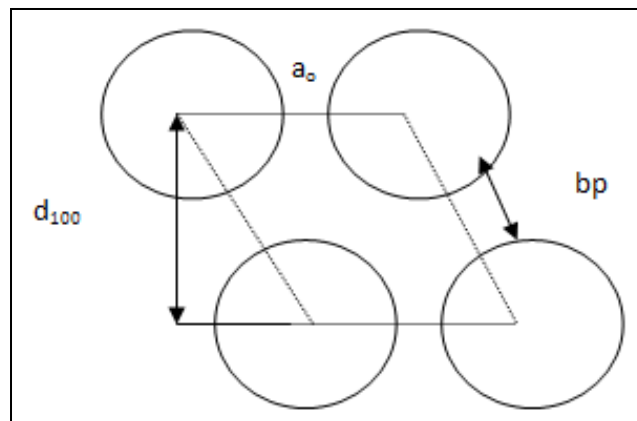


Fig II-2 Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41.

1. d_{100} = Distance inter réticulaire.
2. a_0 = Paramètre de maille.
3. b_p = Epaisseur des parois

II-2 Dispersif fluorescence X (XRF)

Dans un analyseur FRX l'échantillon est bombardé par des rayons X. Ceci produit l'émission d'électrons, de rayons X du bremsstrahlung et de raies caractéristiques de rayons X

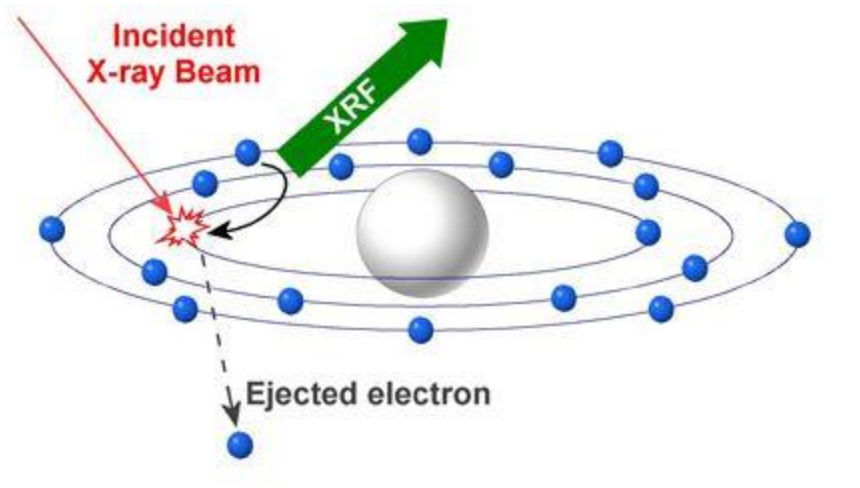


Fig II-3 Représentation schématique de principe de XRF

Certains rayons X interagissent avec les électrons des couches K et L dans l'échantillon ce qui provoque leur éjection. Les trous créés dans la couche K (ou L) sont immédiatement remplis par les électrons tombant des couches externes L, M ou N. Chaque transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux couches d'un élément particulier.



Figure II-4 Appareil d'analyse XRF

II-3 La spectroscopie Infrarouge (IR)

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

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

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

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



Fig II-5 Appareil d'analyse IR.

II-4 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique de détermination des structures moléculaires reposant sur la réponse des noyaux atomiques (d'où le terme nucléaire) placés dans un état physique particulier (appelé résonance) par l'action combinée d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant (appelé champ radiofréquence (RF) car il oscille à des fréquences dans le domaine des fréquences radio).

II-4-1 Caractérisation par RMN ^{13}C

La RMN ^{13}C est une méthode spectroscopique de résonance magnétique nucléaire. Elle permet l'analyse des atomes de carbone dans une molécule organique, elle est identique à la RMN de proton qui identifie des atomes d'hydrogène.

II-4-2 Caractérisation par RMN ^1H

Les spectres par Résonance Magnétique Nucléaire sont basés sur l'énergie du noyau des atomes d'hydrogène (protons) lorsqu'ils sont placés dans un champ électromagnétique. L'énergie des protons dépend de leur environnement, par exemple n'ont pas la même énergie s'ils sont dans un groupe méthyle CH_3 , méthylène CH_2 ou hydroxyde OH ... L'environnement influe sur la position du signal (repéré en abscisse par le déplacement chimique), son intégration (aire) et sa multiplicité (nombre de pics).



Fig II-6 Appareil d'analyse RMN.

II-5 Absorption atomique (AAS)

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique est schématisé sur la figure II.5 La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser.

Le faisceau lumineux tombe ensuite sur une flamme ou un four en graphite dans lequel se trouvent les atomes « cible ». Malgré la température élevée, la très grande majorité de ceux-ci sont restés à l'état fondamental. Sous l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamental à un état excité ; une partie du rayonnement est ainsi absorbé. Le monochromateur sert à sélectionner une bande de longueur d'onde ou d'énergie au centre de laquelle se trouve la raie avec laquelle on veut travailler. Sa présence est indispensable puisque l'on peut être amené à changer de raie caractéristique pour un même élément ou à analyser un autre élément ; bien sûr, il faut, dans ce dernier cas, changer la source lumineuse. Enfin un détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge.



Fig II-7 Spectrophotomètre d'absorption atomique

On mesure l'intensité transmise avec échantillon, I , sans échantillon (solvant seul), I_0 et on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance :
$$T = I / I_0 \quad (3)$$

Le pourcentage de transmission :
$$\%T = 100 (I / I_0) \quad (4)$$

Le pourcentage d'absorption :
$$\%A = 100 - \%T \quad (5)$$

L'absorbance :
$$A = \log (I / I_0) \quad (6)$$

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert :

$$A = K L C \quad (7)$$

K est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données, **L** est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) et **C** la concentration en espèce absorbante.

Chapitre III

Partie expérimentale

III-1 Généralités sur les verres

Le verre possède des propriétés intéressantes et des applications dans des domaines de grande diffusion (vitrage...) jusqu'à des applications à très forte valeur ajoutée (bijouterie, optique de précision).

Le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes tels que les lentilles, les vitres, les verres de lunettes...etc.

Il est également utilisé en chimie et dans l'industrie agroalimentaire : il réagit très peu avec la plupart des composés utilisés dans ces domaines, c'est donc un matériau idéal pour les contenants (bouteilles, pots de yaourt, béchers, colonne de distillation, éprouvettes, tubes à essai...). Un des seuls liquides ayant le pouvoir de dissoudre le verre est l'acide fluorhydrique (HF).

Le verre est aussi un matériau de construction très important dans l'architecture moderne et dans l'industrie automobile. Il est notamment présent sous forme de laine de verre, isolant léger, imputrescible et ininflammable.

Les verres d'oxydes classiques sont transparents dans l'IR jusqu'à 3-4 μm , mais il y a des verres d'oxydes à base d'éléments lourds comme l'antimoine qui transmettent plus loin, jusqu'à 6-7 μm , ce qui donne un plus large domaine d'utilisation ; nos travaux porteront essentiellement sur ce type de matériaux.

III-2 Définition du verre

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayons x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a pas aucune périodicité dans l'arrangement des atomes.



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

III-3 Extraction de silice :

Afin d'extraire la Si pour synthétiser une MCM-41 à partir de verre usé transparent. On choisit le processus de fusion alcaline à 550°C qui consiste à mélanger une quantité de verre usé avec une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium.

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

III-4 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 ($C_{19}H_{42}NBr$; CTABr, Aldrich ; 99%) comme tensio-actif.
- Ammoniac (NH_3 , 25%).
- 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 mésophasse est refroidie, le solide jaune filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le solide est encore séché à l'étuve.

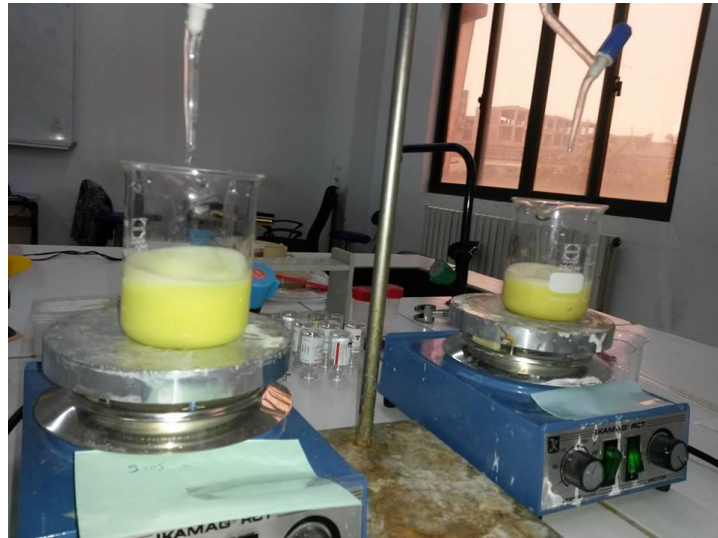


Fig III-2 Synthèse du nanomatériau MCM-41-Sox

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.

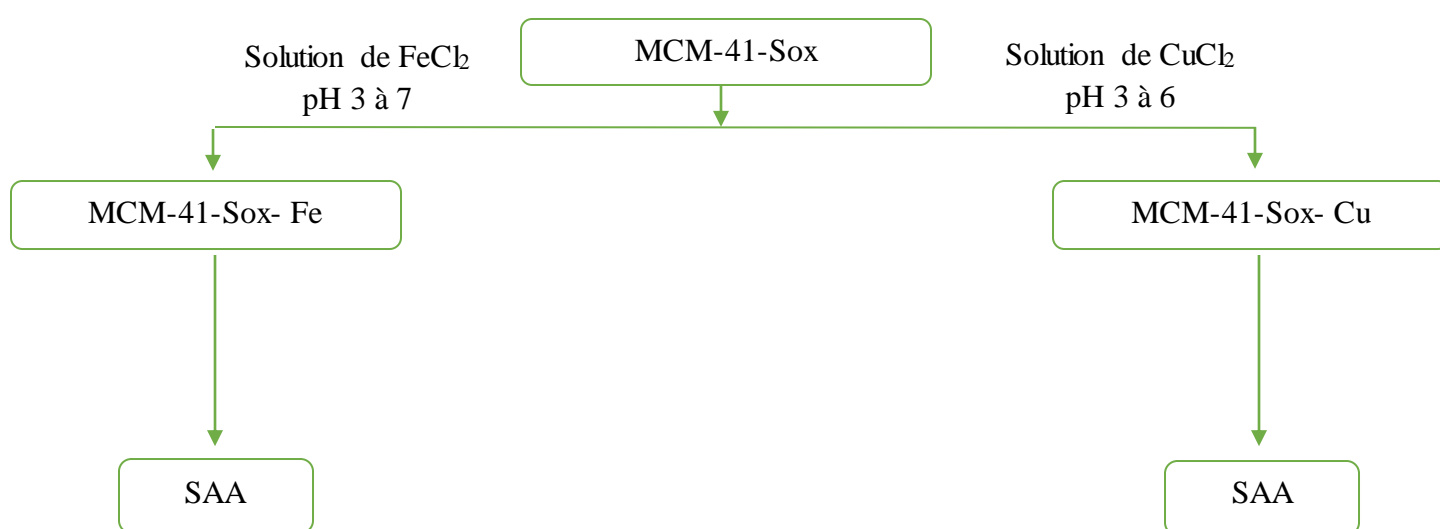
Dans une série de flacons, des suspensions d'une matrice dans des solutions de polluant à 100 mg/L et à des pH compris entre 3 et 6 pour le cuivre, et entre 3 et 7 pour le fer auxquelles elles sont mises sous agitation avec le nanomatériau qui contient le ligand pendant 24 heures, une fois l'agitation 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-1 Constantes du produit de solubilité de sel de fer et de cuivre à 25 °C.

$K_S \text{ Fe(OH)}_2$	$7.9 * 10^{-15}$	$[\text{Fe}^{++}] = 0.1\text{g/L} = 5*10^{-4} \text{ mol/L}$	pH8.5
$K_S \text{ Cu(OH)}_2$	$1.6 * 10^{-19}$	$[\text{Cu}^{++}] = 0.1\text{g/L} = 5.87*10^{-4} \text{ mol/L}$	pH 6.2

Effet de pH sur l'adsorption des ions Fe^{2+} et Cu^{2+} par MCM-41-Sox

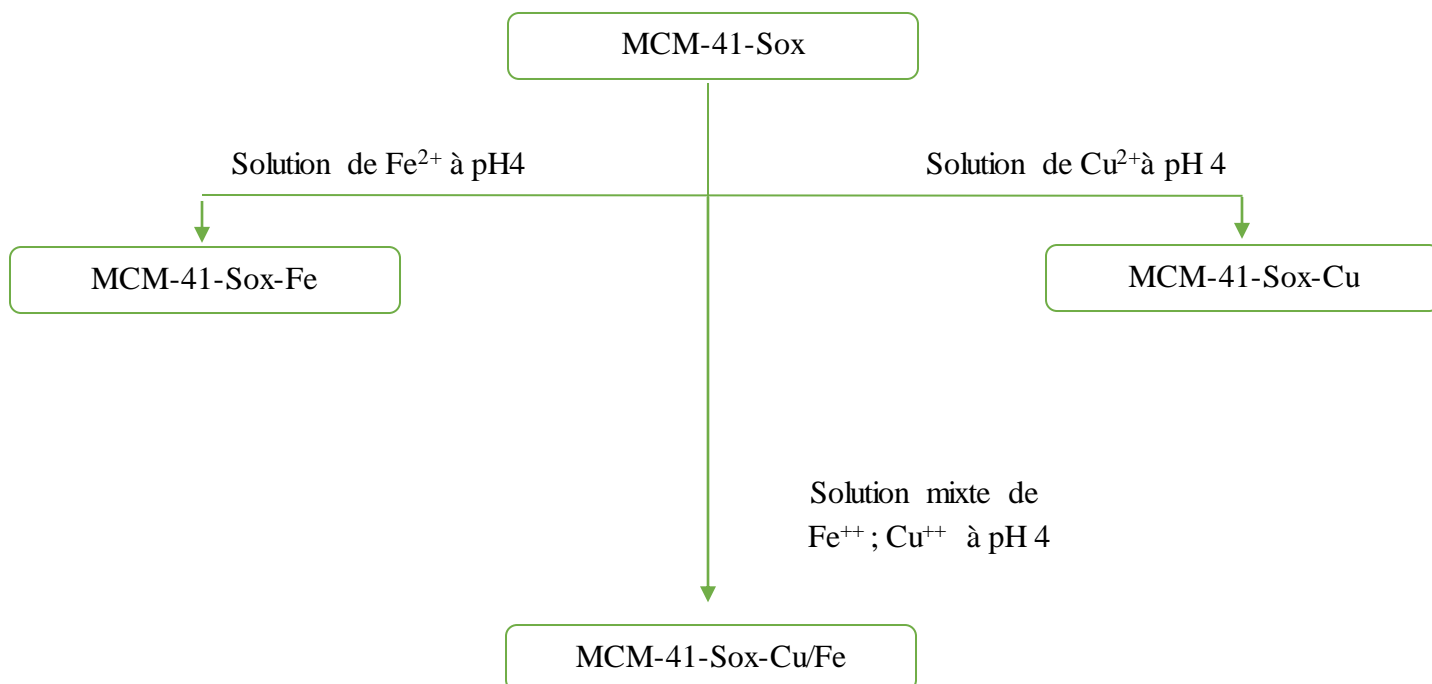


III-5 Synthèse des catalyseurs

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 pH4. 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 l'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 tels que MCM-41-Sox-Cu, MCM-41-Sox-Fe, MCM-41-Sox-Cu/Fe (Figure III-3). Chaque mélange est maintenu sous agitation pendant une durée de 6 :30h, le produit obtenu contient le méthyl (Z)-2-cyano-3- phenylacrylate. Le produit final est mélangé avec le dichlorométhane puis filtré, ensuite laver trois fois par le même solvant, enfin le produit final est isolé par évaporation du solvant sous pression réduite.

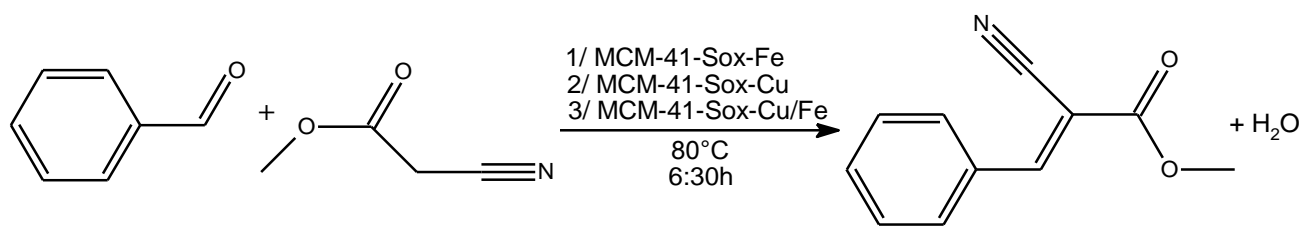


Fig III-3 Schéma de la réaction adoptée par les trois catalyseurs

Chapitre III

Résultats et discussion

Résultat et discussion

IV-1 Introduction

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

IV-2 Diffraction de rayons X (DRX)

IV-2-1 Résultat du traitement de verre :

Tableau IV-1 Composition chimique de verre usagé par XRF.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	P.A.F
Wt. %	71.92	0.972	0.085	8.93	0.55	4.45	13.2	0.21	0.07

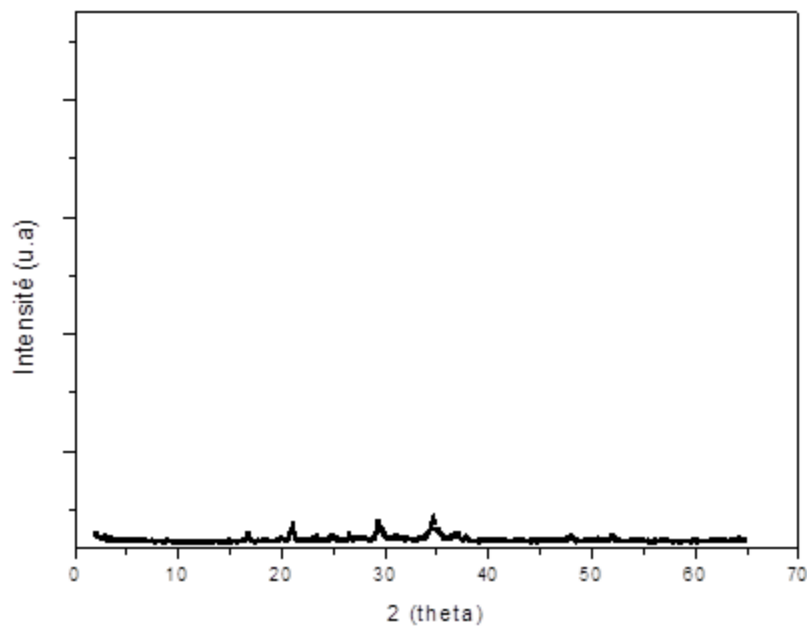


Fig IV-1 Diffractogramme de rayons X de verre usagé après fusion alcaline.

D'après les résultats enregistrés par la diffraction X du verre usagé toutes les phases minérales qui constituent le verre 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, cela en effet peut être confirmé par la spectroscopie infrarouge ou l'intensité de la bande

caractéristique des groupements hydroxyles diminue et aussi par l'effet de dissolution causé par les ions Na^+ .

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

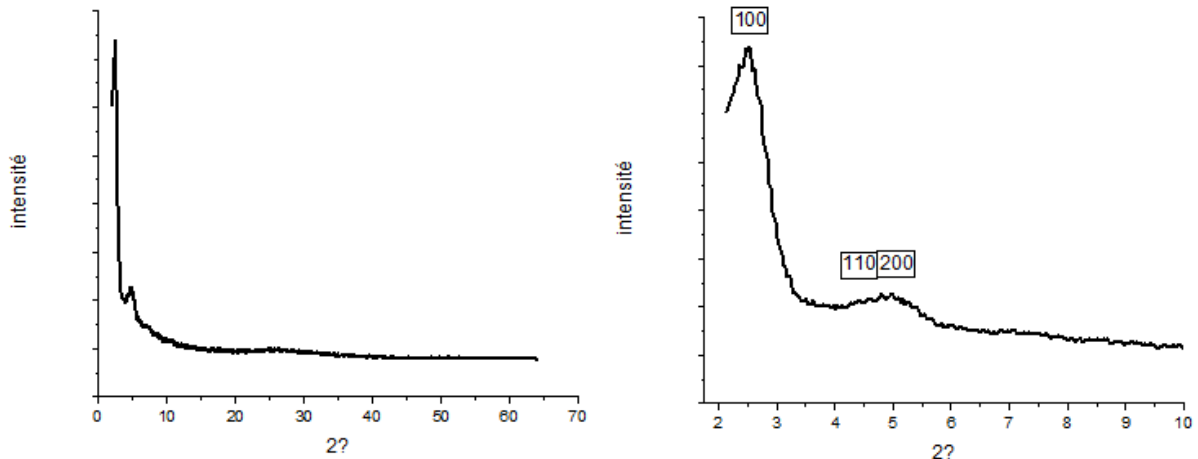


Fig IV-2 Spectre DRX du nanomatériau MCM-41-Sox non calciné.

Les résultats de spectre de diffraction de rayon X du nanomatériau synthétisé du verre usagé 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. 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 issu du verre usagé présente une faible valeur de FWHM vaut 0.163° .

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

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

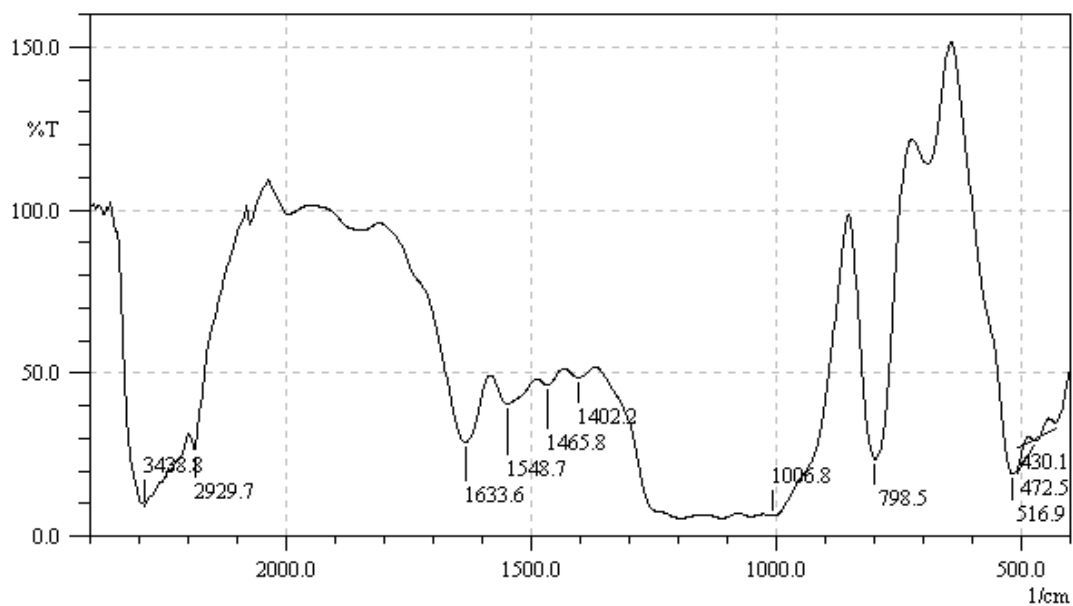


Fig IV-3 Spectre IR du nanomatériau MCM-41 calciné (C)

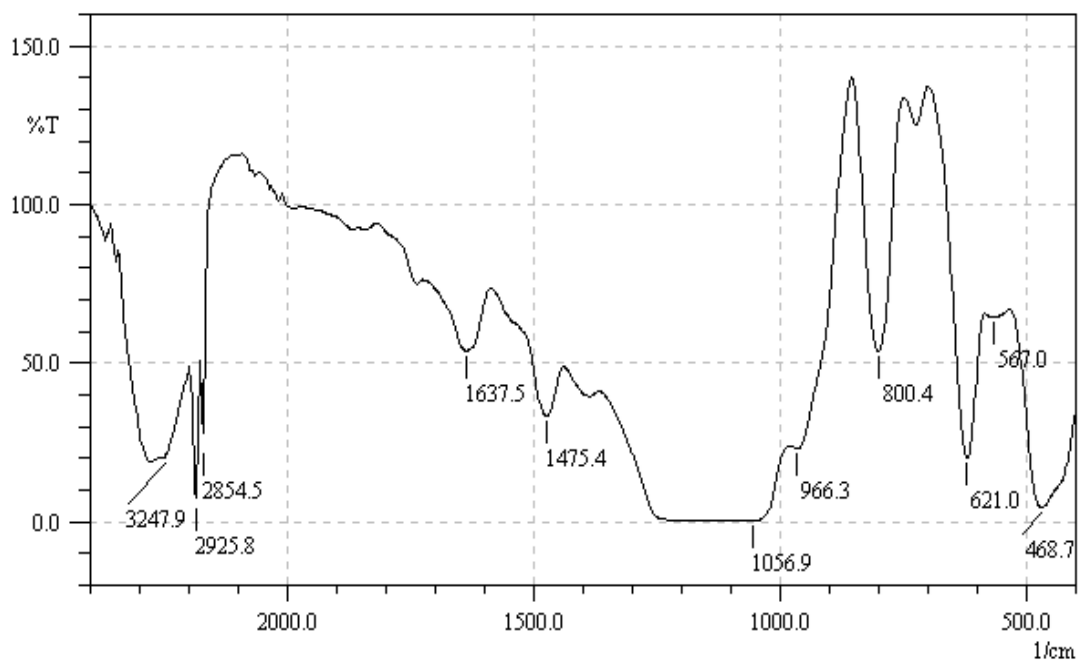


Fig IV-4 Spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC)

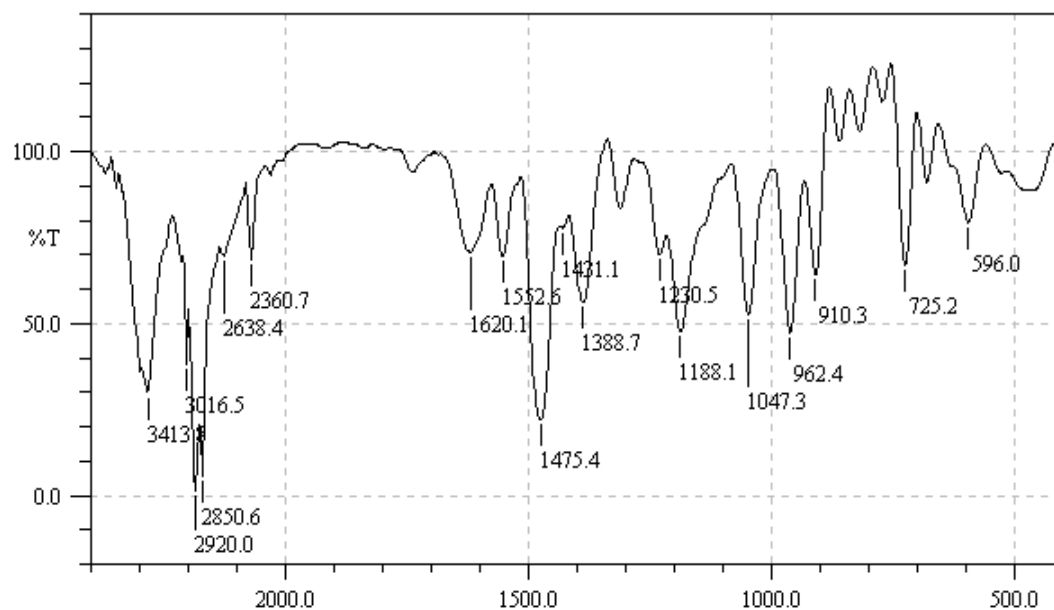


Fig IV-5 Spectre IR de (CTAB-Sox)

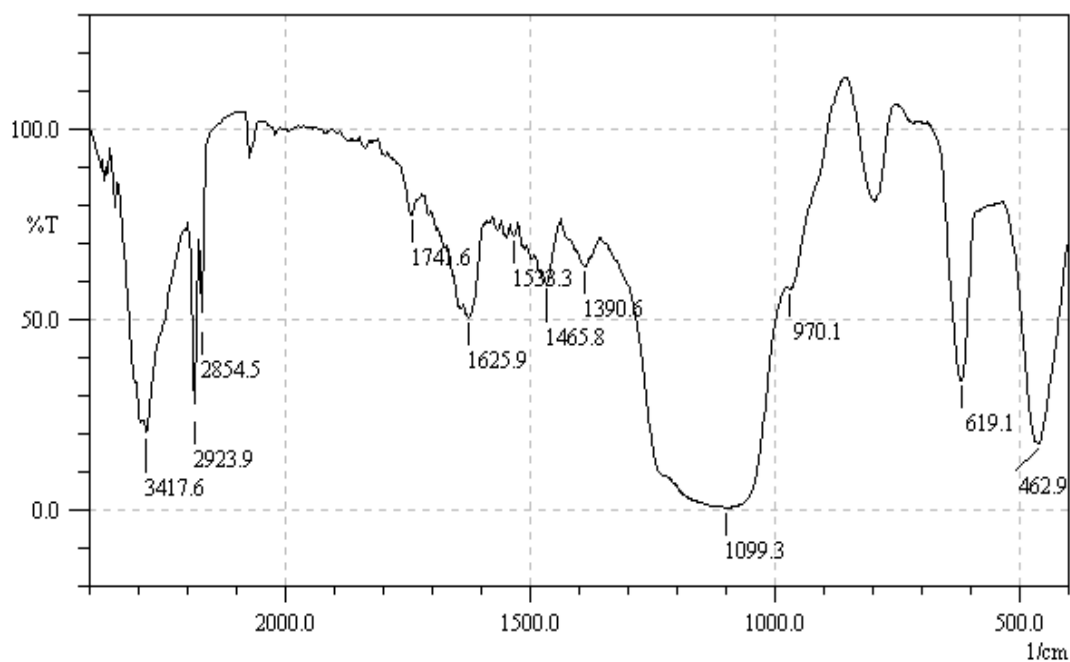


Fig IV-6 Spectre IR du nanomatériau non calciné (MCM-41-Sox)

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 illustré ci-dessus (**Figure IV-3**) présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 3438.8 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel ($-\text{OH}$) de l'eau physisorbée et aux modes de vibrations 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 vers 1633.6 cm^{-1} . Les bandes observées à $1006\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, la bande d'absorption localisée entre $430\text{ et }517\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation des liaisons Si-O et Al-O (Sirotnin, Moskovskaya et al. 2011).

De plus, le spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC) indiqué dans la (Figure IV-4) présente les mêmes bandes que celles du nanomatériau calciné plus l'apparition des nouvelles bandes de CH aliphatique attribuant au tensio-actif cetyltriméthylammonium de bromure.

- Les groupes alkyl donnent une absorption intense dans la région 2925.8 cm^{-1} et 2854.5 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 1475.4 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire. 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 et l'apparition d'autres bandes appartenir à la molécule acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonique (Sox).

- La 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 tétraogonal des molécules tensio-actifs et d'acide 8-hydroxyquinoléine 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 durant la synthèse des MCM-41 est confirmé.

IV-4 Optimisation de pH

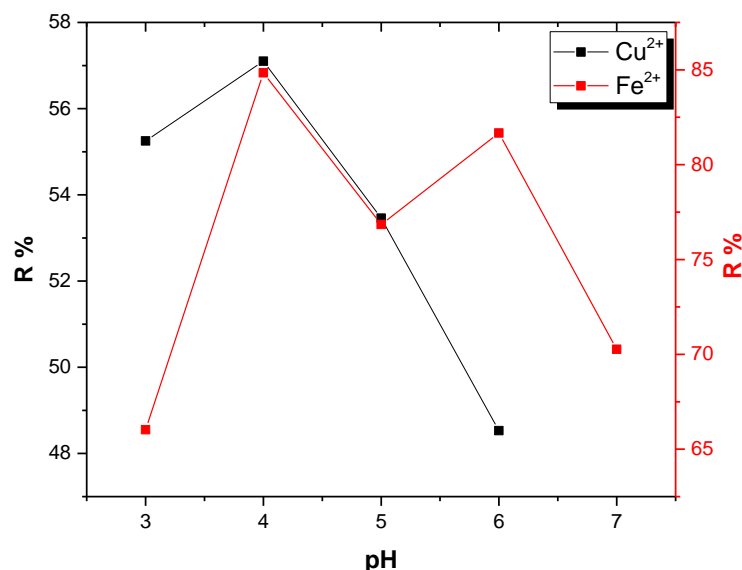


Fig IV-7 Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de cuivre (en noire) et de Fer (en rouge) sur MCM-41-Sox à 25 °C

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

A partir du pH4, 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 et du fer.

D'après ces résultats, le pH du cuivre et du fer correspond au pH4 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats d'adsorption.

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

CuCl₂ MCM-Sox				
pH	3	4	5	6
S. mère (ppm)	28.58	22.1	23.87	27.82
S.a.c (ppm)	12.79	9.48	11.11	14.32
R %	55.25	57.10	53.46	48.53

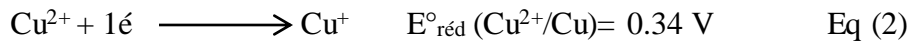
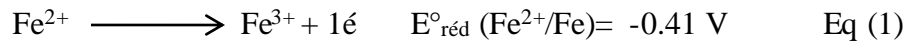
Tableau IV-3 Effet de pH de l'ion Fe(II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox

FeCl₂ MCM-Sox					
pH	3	4	5	6	7
S. mère (ppm)	19.75	24.15	19.31	18.82	10.83
S.a.c (ppm)	6.71	3.66	4.47	3.45	3.22
R %	66.03	84.84	76.85	81.67	70.27

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

MCM-41-Sox-Cu/Fe		
métal	Cu	Fe
S. m (ppm)	26.66	14.98
S.a.c (ppm)	4.63	9.25
R %	82.63	38.25

Les différents rendements (R%) obtenus de la complexation des ions de cuivre et de fer varient en fonction du pH. On constate que la propriété de chélation du ligand (Sox) associée avec le surfactant dans les pores favorise le fer par rapport au cuivre. Contrairement aux résultats trouvés par (Sehmi et Benaissa., 2017) dont les meilleurs rendements sont attribués au cuivre. Cette différence peut être attribuée aux conditions opératoires. Cet argument est basé sur les résultats obtenus lors 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, se 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 courbe d'étalonnage à 25 °C

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

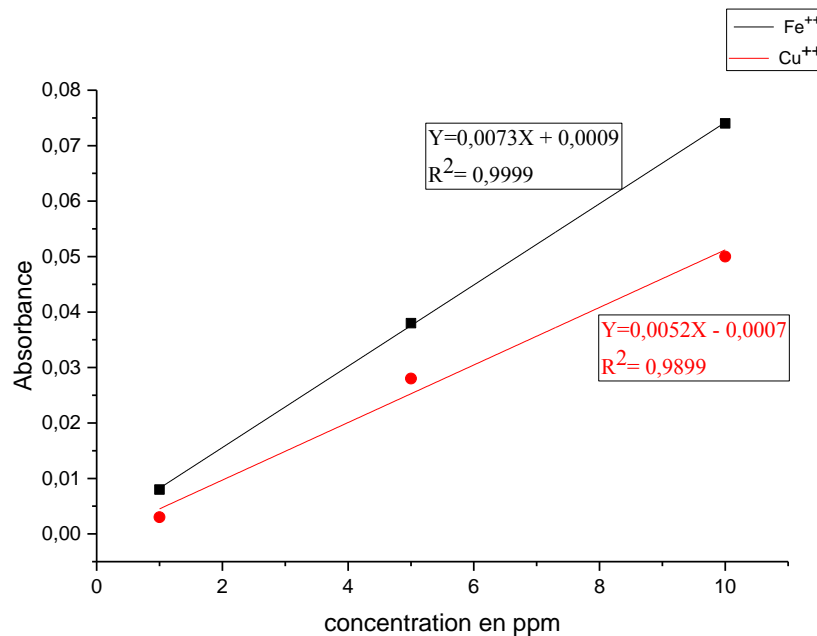


Fig IV-8 Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe^{2+} assimilé en noire ; Cu^{2+} assimilé en rouge). à 25 °C

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.

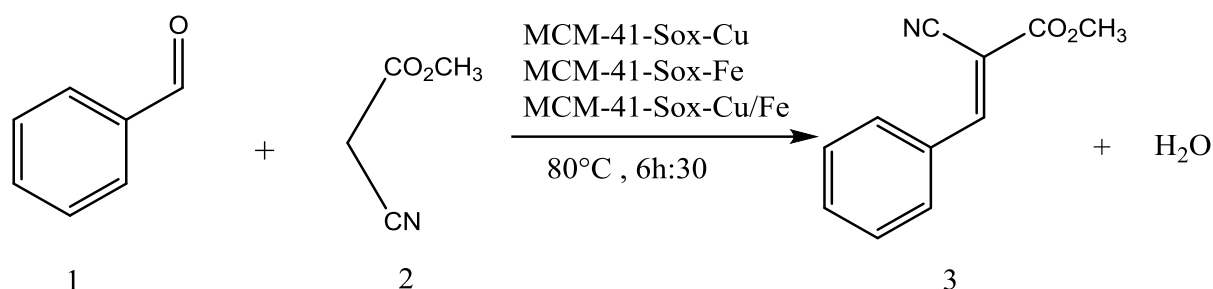


Fig IV-9 Réaction de condensation de Knoevenagel

Après extraction et évaporation sous pression réduite le brut réactionnel est analysé par RMN ¹H. L'avancement de la réaction est rassemblé dans les tableaux suivants :

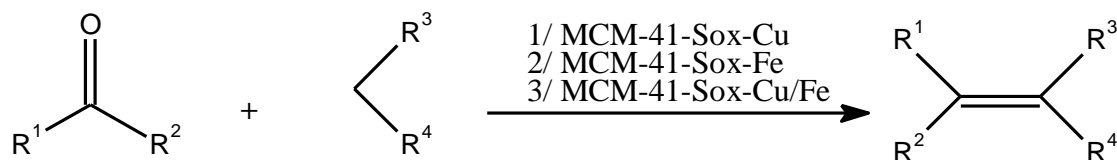


Tableau IV-6 Rendement obtenu de chaque catalyseur

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Catalyseur	Température	Rendement	
						temp de Rct*	R%**
Ph	H	CO ₂ CH ₃	CN	MCM-41-Sox-Cu	80°C	6h:30	74
				MCM-41-Sox-Fe			66
				MCM-41-Sox-Cu/Fe			77

* temps de réaction ; ** rendement.

L'avancement de la réaction de benzaldéhyde et de 2-cyanoacétate de méthyle est obtenus a été suivie par CCM. Après 6h30 d'agitation le produit finale 2-cyano-3-phenylacrylate de

méthyle. Différents rendements ont été obtenus, les catalyseurs contenant le cuivre présentent des rendements supérieurs qui avoisinent les 74%, contrairement au catalyseur qui comporte le fer où il affiche un rendement de l'ordre de 66%. Cette différence de rendement peut être attribuée au potentiel de redox du cuivre et du fer qui va créer une perturbation du groupement carbonyle du benzaldéhyde pour faciliter l'attaque du méthyle actif (**Figure IV-10**). Cette attaque est aussi favorisée par les sites acides de Lewis et l'ion surfactant (Pirouzmand, Gharehbaba et al. 2016).

Mécanisme proposé à la réaction :

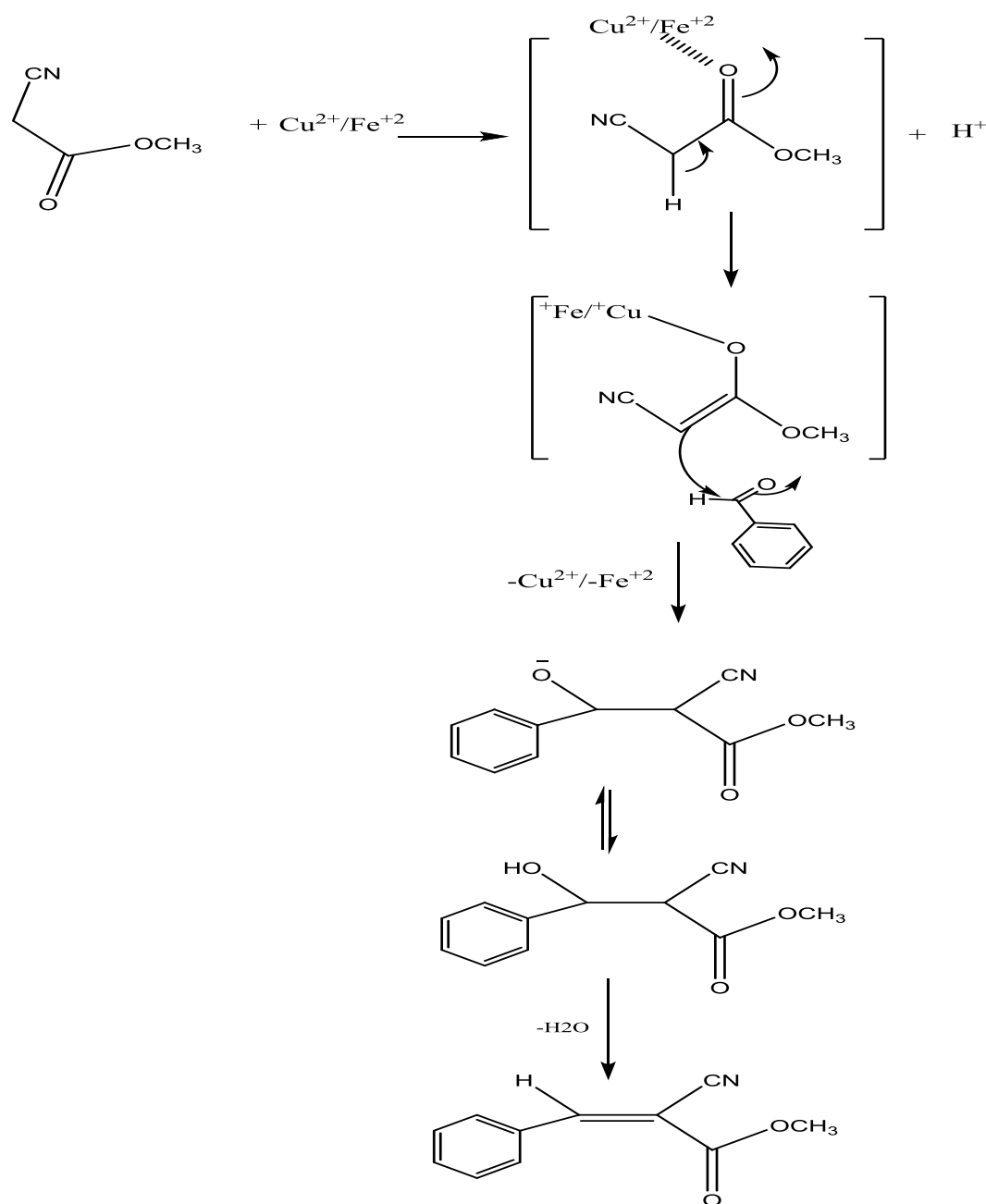


Fig IV-10 Mécanisme proposé de condensation de Knoevenagel

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

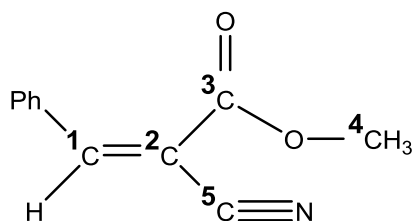
Tableau IV-7 déplacement chimique RMN ^1H expérimental en ppm

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 :

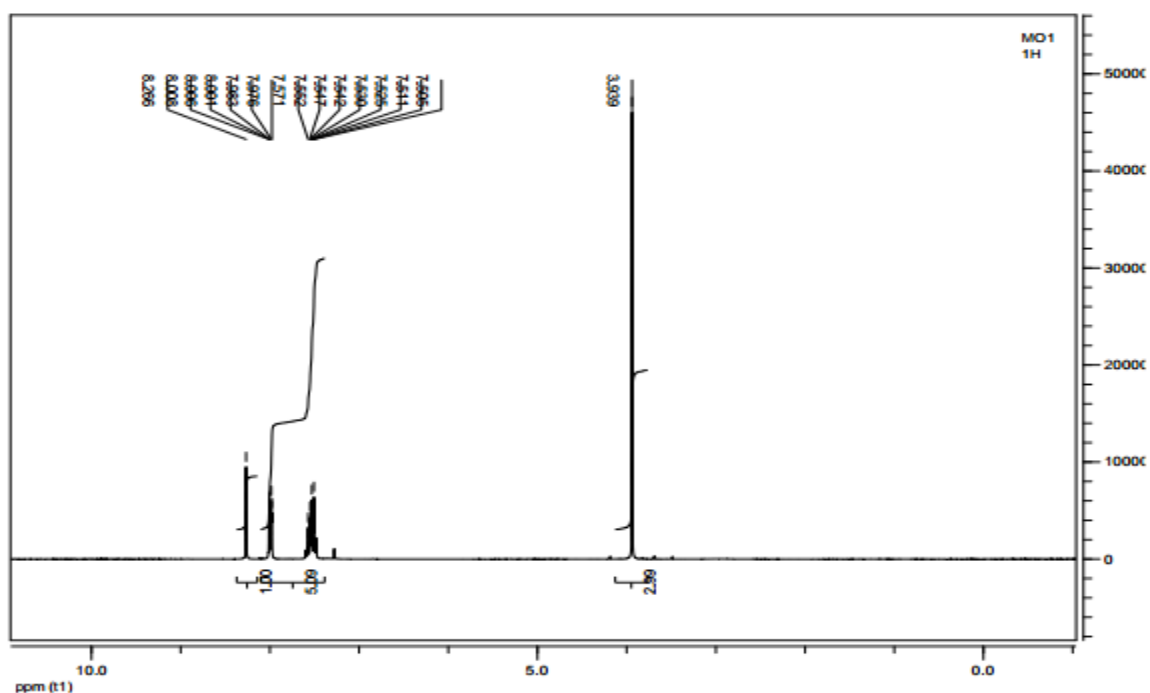
Tableau IV-9 déplacement chimique RMN ^{13}C expérimental en ppm

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	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

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	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 découplés 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

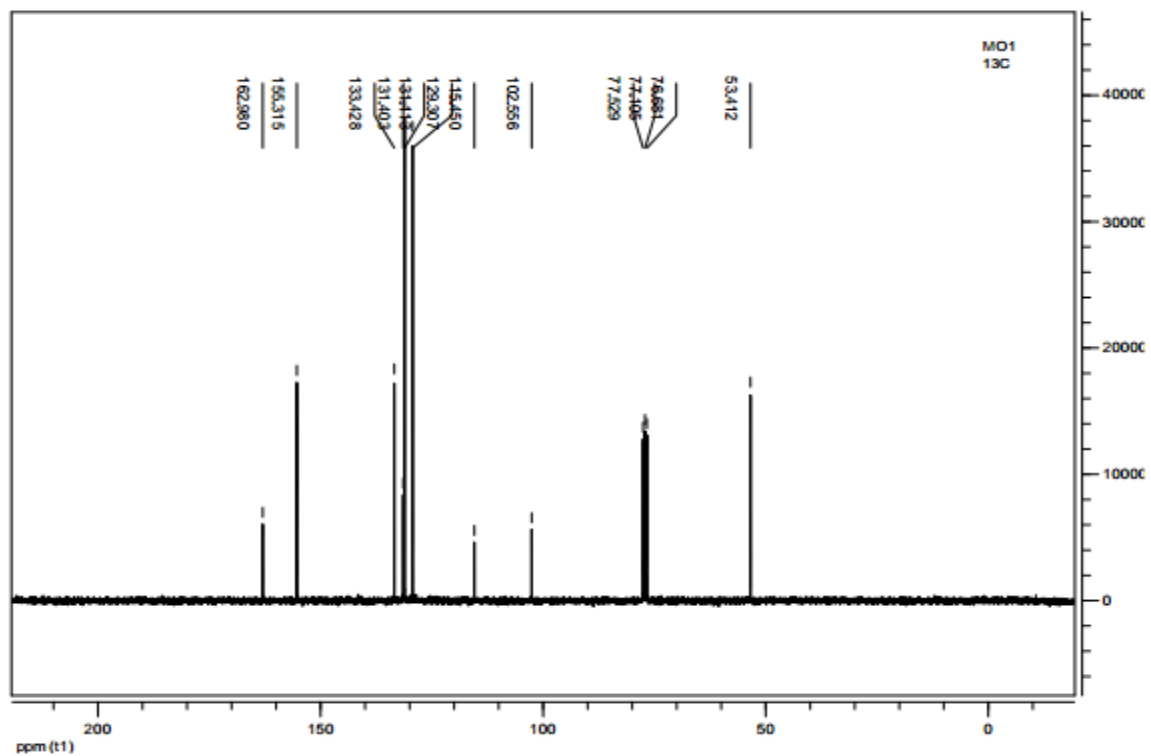


Fig IV-12 Spectre RMN ¹³C Découplé Totalement

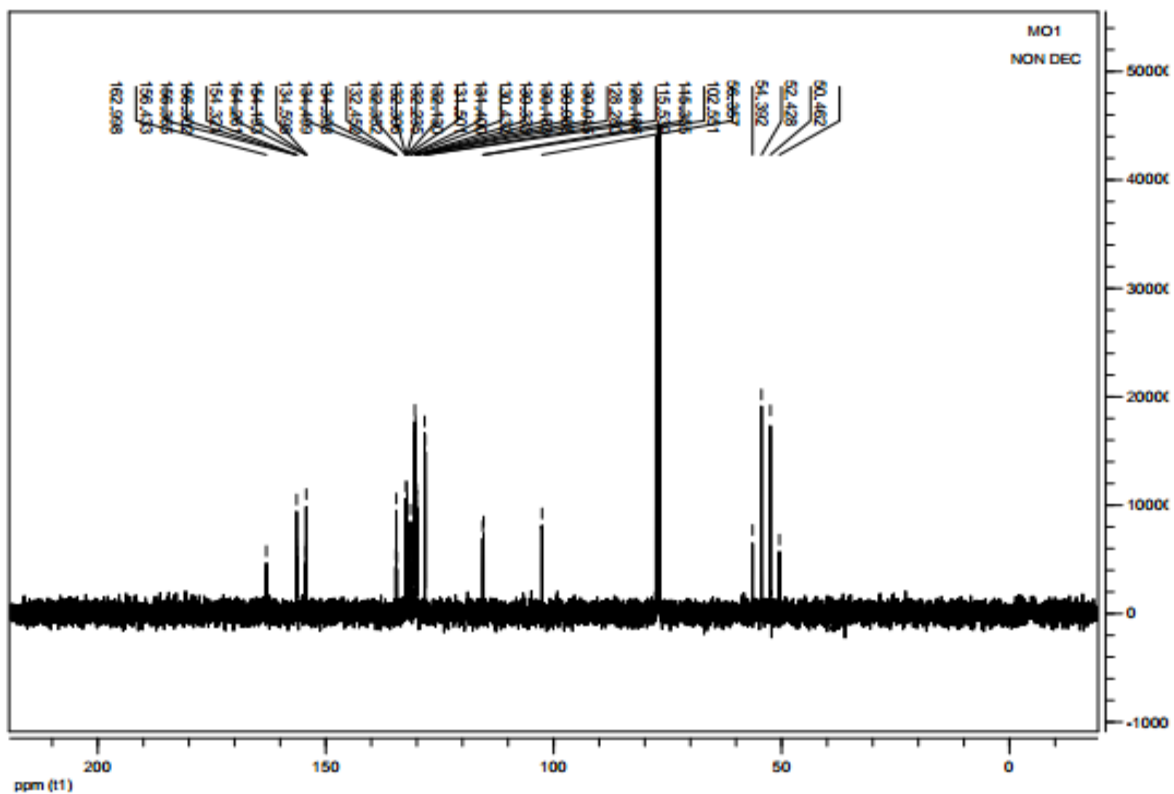


Fig IV-13 Spectre RMN ¹³C Non Découplé Totalement

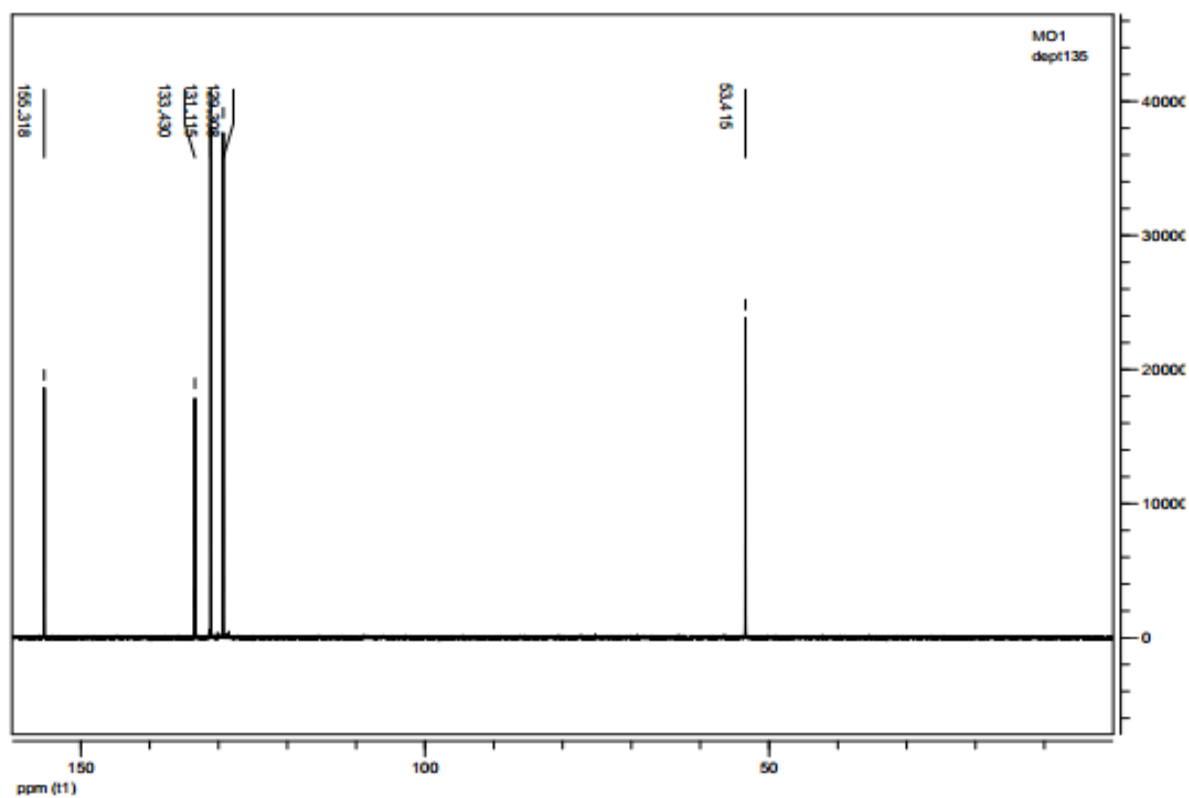
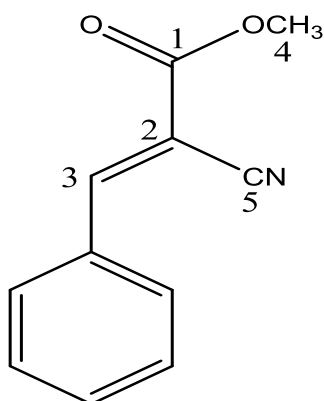


Fig IV-14 Spectre RMN ^{13}C Dept 135



methyl (*E*)-2-cyano-3-phenylacrylate

RMN 1H

(300MHZ, CDCl_3) 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)

IV-7-13 Conclusion :

La condensation de Knoevenagel, nous permet d'obtenir des composés contenant de la double liaison C=C. On peut effectuer cette réaction dans des conditions simples de pression et dans une température de 110 °C, par la réaction d'un aldéhyde ou cétones avec un composé de méthylène actif qui doivent contenir deux groupes attracteurs d'électrons- dans l'acide acétique en présence d'un catalyseur habituellement une base pendant 24h. Pour avoir les composés α , β -insaturés. Dans notre travail on a effectué la réaction sans solvant organique dans un milieu acide pendant 6h :30 et on a obtenu des bons résultats par rapport au celle de catalyseur basique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le principal objectif de cette étude est d'apporter une contribution pour optimiser et réduire le coût du processus de synthèse des nanomatériaux type MCM-41 (Mobil Composition of Matter) et de contribuer à la protection de l'environnement en limitant l'utilisation de ces réactifs toxiques et exorbitants. La stratégie proposée pour ce projet est d'utiliser le verre usagé comme précurseur gratuit de synthèse des nanomatériaux et les eaux usées comme source précieuse de métaux lourds pour l'activation des nanomatériaux. L'efficacité catalytique de ces nanomatériaux activés est testée dans une réaction de condensation de Knoevenagel.

1. La première partie de cette étude était consacrée à la dissolution des différents constituants du verre usagé par une fusion pour les utiliser dans la synthèse des nanomatériaux.
 - D'après la diffraction des rayons X, le nanomatériau obtenu est cristallin et appartient à la famille des MCM-41 et présente les mêmes caractéristiques structurales et texturales que celui synthétisé par les réactifs de laboratoire.

Par l'utilisation de cette source le prix de 5g de MCM-41 a été réduit de 4.6250 Da à 1000 Da, une réduction très significative par rapport au prix proposer Sigma-aldrich.

2. 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 pour la protection de l'environnement et sur le faible coût de ces métaux lourds.
 - Dans le d'activer ces nanomatériaux par les métaux lourds, une molécule de type SOX comme ligand a été introduite par la méthode directe dans les pores des nanomatériaux pour l'extraction du cuivre et du fer.
 - D'après la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier l'incorporation du ligand (Sox) à l'intérieure des pores du nanomatériau est confirmé.
 - Selon les résultats obtenus par la spectroscopie atomique d'absorption, le nanocomposite issu de cette association présente des rendements de 57% et 85% pour le cuivre et le fer respectivement.
 - Une sélectivité vis-à-vis le cuivre par rapport au fer dans la solution binaire a été reporté et la quantité retenue par le nanocomposite est de l'ordre de 83% pour le cuivre et 38% 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 74%, le fer est environ 66% le mélange mixte est au voisinage de 77%.
- La spectroscopie RMN (^1H ; ^{13}C) a montré la présence des signaux caractéristiques confirmant l'obtention du composé 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle de la condensation de Knoevenagel.

D'après les résultats obtenus de cette étude, l'utilisation du verre usagé et d'eau usée comme source de silice et de métaux lourds aboutissent à la création d'un catalyseur efficace à faible coût.

Référence

Références bibliographiques

- Adjdir, M. (2010). Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010.
- Aguado, J., D. Serrano, et al. (2000). "A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica." Microporous and mesoporous materials **34**(1): 43-54.
- Ariga, K., A. Vinu, et al. (2012). "Nanoarchitectonics for mesoporous materials." Bulletin of the Chemical Society of Japan **85**(1): 1-32.
- Aseyev, V., H. Tenhu, et al. (2010). Non-ionic thermoresponsive polymers in water. Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II, Springer: 29-89.
- Auroux, A. (2002). "Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials." Topics in Catalysis **19**(3): 205-213.
- Auvray, X., C. Petipas, et al. (1989). "X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol." The Journal of Physical Chemistry **93**(21): 7458-7464.
- Bagshaw, S. A., E. Prouzet, et al. (1995). "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants." Science **269**(5228): 1242.
- Blin, J., C. Otjacques, et al. (2000). "Effects of alkanes on synthesis of MCM-41." Stud Surf Sci Catal **129**(1): 75-81.
- Bruzzoniti, M. C., C. Sarzanini, et al. (2011). "MCM41 functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for ion-exchange chromatography." Journal of Materials Chemistry **21**(2): 369-376.
- Byambajav, E. and Y. Ohtsuka (2003). "Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters." Fuel **82**(13): 1571-1577.
- Cauvel, A., D. Brunel, et al. (1997). "Hydrophobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica." Langmuir **13**(10): 2773-2778.

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

Dans, é. D. L. C. T., u. C. De, et al. "republique algerienne democratique et populaire ministere de l'enseignement superieur et de la recherche scientifique universite mentouri-constantine faculte des sciences de l'ingenieur."

Di Renzo, F., H. Cambon, et al. (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." Microporous Materials **10**(4-6): 283-286.

Gontier, S. and A. Tuel (1994). "Oxidation of aniline over TS-1, the titanium substituted silicalite-1." Applied Catalysis A: General **118**(2): 173-186.

Grün, M., A. Kurganov, et al. (1996). "Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography." Journal of Chromatography A **740**(1): 1-9.

Grün, M., I. Lauer, et al. (1997). "The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41." Advanced Materials **9**(3): 254-257.

Huang, M. H., B. S. Dunn, et al. (2000). "In situ luminescence probing of the chemical and structural changes during formation of dip-coated lamellar phase sodium dodecyl sulfate sol-gel thin films." Journal of the American Chemical Society **122**(15): 3739-3745.

Huo, Q., D. I. Margolese, et al. (1994). Generalized syntheses of periodic surfactant/inorganic composite materials, DTIC Document.

Huybrechts, D., L. De Bruycker, et al. (1990). "Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite." nature **345**(6272): 240.

Inagaki, S. and Y. Fukushima (1998). "Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16." Microporous and mesoporous materials **21**(4-6): 667-672.

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

Junges, U., W. Jacobs, et al. (1995). "MCM-41 as a support for small platinum particles: a catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(22): 2283-2284.

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

Kawi, S. and S.-C. Shen (2000). "Effects of structural and non-structural Al species on the stability of MCM-41 materials in boiling water." Materials Letters **42**(1): 108-112.

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

Kleitz, F., W. Schmidt, et al. (2003). "Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials." Microporous and mesoporous materials **65**(1): 1-29.

Kresge, C., M. Leonowicz, et al. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." nature **359**(6397): 710-712.

Lin, H.-P. and C.-Y. Mou (1996). "Tubules-within-a-tubule hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41." science **273**(5276): 765-768.

Llewellyn, P., F. Schüth, et al. (1995). "Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41." Langmuir **11**(2): 574-577.

Luechinger, M., L. Frunz, et al. (2003). "A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability." Microporous and mesoporous materials **64**(1): 203-211.

Martins, L. and D. Cardoso (2007). "Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41." Microporous and mesoporous materials **106**(1): 8-16.

Mokaya, R. (2000). "Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41." The Journal of Physical Chemistry B **104**(34): 8279-8286.

Moller, K. and T. Bein (1998). "Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts." Chemistry of Materials **10**(10): 2950-2963.

Nozaki, C., C. G. Lugmair, et al. (2002). "Synthesis, characterization, and catalytic performance of single-site iron (III) centers on the surface of SBA-15 silica." Journal of the American Chemical Society **124**(44): 13194-13203.

Onaka, M., N. Hashimoto, et al. (2003). "Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels–Alder reaction of acrylates with 1, 3-dienes." Applied Catalysis A: General **241**(1): 307-317.

Parvulescu, V. and B.-L. Su (2001). "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons." Catalysis Today **69**(1): 315-322.

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

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

Sayari, A. (1996). "Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves." Chemistry of materials **8**(8): 1840-1852.

Sayari, A., Kruk, M., Jaroniec, M., Moudrakovski, I.L., 1998. New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates. Advanced Materials **10**, 1376-1379.

Schmidt-Winkel, P., W. W. Lukens, et al. (1999). "Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows." Journal of the American Chemical Society **121**(1): 254-255.

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

Solsona, B., T. Blasco, et al. (2001). "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes." Journal of Catalysis **203**(2): 443-452.

Tang, F., L. Li, et al. (2012). "Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery." Advanced Materials **24**(12): 1504-1534.

Thoelen, C., J. Paul, et al. (2000). "Spherical MCM-41 as support material in enantioselective HPLC." Tetrahedron: Asymmetry **11**(24): 4819-4823.

Uddin, M. A., Y. Sakata, et al. (1998). "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica." Microporous and mesoporous materials **21**(4-6): 557-564.

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

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

Wu, C., Q. Gao, et al. (2009). "Rapid preparation, characterization and hydrogen storage properties of pure and metal ions doped mesoporous MCM-41." Microporous and mesoporous materials **117**(1): 165-169.

Yang, P., D. Zhao, et al. (1998). "Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers." Chemistry of materials **10**(8): 2033-2036.

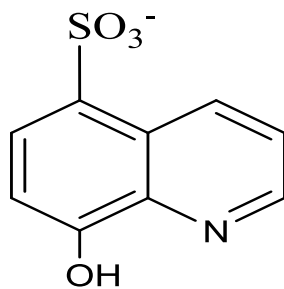
Yonemitsu, M., Y. Tanaka, et al. (1998). "Metal Ion-Planted MCM-41: 2. Catalytic Epoxidation of Stilbene and Its Derivatives with tert-Butyl Hydroperoxide on Mn-MCM-41." Journal of Catalysis **178**(1): 207-213.

Zhang, W., T. R. Pauly, et al. (1997). "Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral (S⁰ I⁰) assembly pathway." Chemistry of materials **9**(11): 2491-2498.

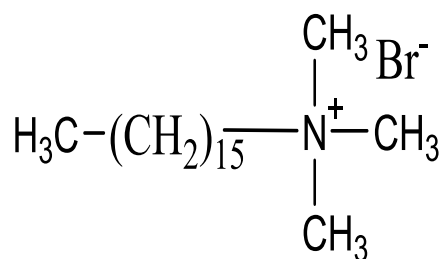
Zhao, D., Q. Huo, et al. (1998). "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures." Journal of the American Chemical Society **120**(24): 6024-6036.

Annexe

Annexe



Acide 8-hydroxyquinoleine 5-sulfonique (Sox)



Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr)

Abstract

The main aim of this contribution is the reduction of the nanomaterials cost, the preservation of the environment and the synthesis of efficient catalyst. To realise this aim, source of waste produced from glass is used as silicon precursors for the synthesis of nanomaterial and wastewater is employed as heavy metals sources. The entire 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 waste glass 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 waste glass source in the synthesis of catalyst seems to be the key to resolve both environment and cost problem.

Keywords: Waste glass; Wastewater; Heavy metal; Nanomaterial, Catalyst, Knoevenagel condensation.

Résumé

L'objectif principal de cette contribution est la réduction du coût des nanomatériaux, la préservation de l'environnement et la synthèse d'un catalyseur efficace. Pour réaliser cet objectif, la source de déchets produits à partir du verre est utilisée comme précurseurs de silicium pour la synthèse de nanomatériaux et les eaux usées sont utilisées comme sources de métaux lourds. L'ensemble du processus produit un catalyseur efficace pour la condensation de Knoevenagel. Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation du catalyseur et le produit final de la conversion de la réaction de Knoevenagel. Sur la base des résultats obtenus, l'utilisation de déchets de verre conduit à un nanomatériau hautement ordonné. Pour l'activation de ce nanomatériau, avec du métal lourd, les eaux usées semblent être un candidat très intéressant et gratuit des métaux lourds. Le rendement de conversion plus élevé de la condensation de Knoevenagel est attribué au nanomatériau chargé de cuivre. En conclusion, l'utilisation de la source de déchets de verre dans la synthèse de catalyseur semble être la clé pour résoudre le problème de l'environnement et des coûts.

Mots Clés : Verre usagé; Eau usée ; Métaux lourds ; Nanomatériau, catalyseur, condensation de Knoevenagel.