

N° d'ordre

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ème} Cycle

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Filière : Chimie

Par :

BOUCHIKHI Noria

Thème :

Étude de la synthèse des nanomatériaux de type MCM-41 et SBA-15 à partir de déchets comme source à faible coût de Silice et d'Aluminium et leur utilisation dans la catalyse



Thèse soutenue le **06/07/2020** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	KAID M'hamed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ADJDIR Mehdi	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	BENDEDDOUCHE Choukry Kamel	MCA	Université d'Oran1-Ahmed ben-Bella	Co-rapporteur
04	BENDRAOUA Abdelaziz	Prof.	Université des Sciences et de technologie d'Oran MB-USTO	Examineur
05	RAMDANI Amina	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	AMMAM Abdelkader	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Remerciement

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

Ces travaux de recherche de cette thèse de doctorat ont été accomplis au sein du laboratoire de chimie des matériaux de la faculté des sciences de l'université Dr MOULAY Tahar Saida.

*Je remercie très sincèrement, mon directeur de thèse Mr **ADJDIR Mehdi** maitre de conférences « A » à l'université Dr MOULAY Tahar de SAIDA, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Je suis reconnaissante des compétences, des conseils, des encouragements qu'il m'a transmis pendant mes années de doctorat.*

*J'aimerais également remercier Mr **BENDEDDOUCHE Kamel Choukry** maitre de conférences « A » à l'université Ahmed Ben Bella d'Oran, qui est le co-directeur de ma thèse, et qui m'apprit les compétences nécessaires de la partie organique. Je lui remercie évidemment pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Mr **KAID M'hamed** professeur à l'université Dr MOULAY Tahar de SAIDA pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury, et de juger ce travail, plus particulièrement je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanente.*

*J'exprime aussi mes chaleureux remerciements à Mme **RAMDANI Amina** maitre de conférences « A », à l'université Dr MOULAY Tahar de SAIDA pour avoir accepté de juger mon travail, plus spécialement je la remercie pour sa présence, ses bonnes discussions scientifiques, et pour ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans le développement de ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Mr **AMMAM Abdelkader** maitre de conférences « A », à l'université Dr MOULAY Tahar de SAIDA pour m'avoir fait l'honneur de juger cette thèse.*

*Je tiens à remercier profondément Monsieur le Professeur **BENDRAOUA Abdelaziz** directeur du laboratoire de spectroscopie d'absorption atomique à*

*l'université des sciences et technologie d'Oran MB « USTO » pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury, et **Mr BOUDINAR Mohamed** m'avoir accueilli au sein de laboratoires et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au cours de mes séjours au laboratoire.*

*Je tiens à remercier vivement mes deux très chers frères **Dr SEHMI Abdelghani** et **Dr LAKHACHE Mohamed El hadi** qui ont été toujours à mes côtés pour m'aider et me guider à réaliser ce mémoire, veuillez bien trouver ici l'expression de ma gratitude, un grand merci.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à ma copine Melle **SOUIDI Amel**, maitre de conférence « B », à l'université de Mascara pour sa disponibilité et pour ses conseils.*

*Mes remerciements vont également à tous mes camarades et mes amis, leurs soutiens et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux. **H. ZIANI, H.A. TABTI, I. TAMER, A. BELAKREDAR, M. BOUMEDIENE, F. BOUDOU, N. MELLAK, A. KEDACHE, D. IKHOU, H. FAR** et **A. ATTOU**, doctorants au laboratoire de chimie pour leurs amitiés et leurs esprits d'équipes.*

Je suis parfaitement reconnaissante à l'ensemble de mes collègues de laboratoire chimie-physique de leurs confiances et de partage généraux de leurs expériences.

À titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à mon père et à ma mère, qui m'ont constamment encouragé et soutenu durant toutes ces années d'études. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille et de ma belle-famille qui m'ont toujours soutenu.

Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon mari, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoignée. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères aux chercheurs, collègues, ami(e)s, personnel du Département Chimie de l'Université de Saida, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail sans oublier mes professeurs qui m'ont enseigné durant ces années de licence, master et doctorat.

Dédicace

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents, à ma mère et mon père pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long de ma vie.

Mon compagnon dans ma vie, «mon mari», en signe d'amour et de gratitude pour ces sacrifices, ces encouragements en vue de l'achèvement de ce travail.

Mes chers frères et ses femmes

Mes adorables sœurs

Mes chers neveux et nièces

Toute ma famille et ma belle-famille

Tous ceux qui me sont chers et proches

Tous mes amis (es)

Tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
<i>Références bibliographiques.....</i>	04
<i>Chapitre I : Revue Bibliographique</i>	
I-1 Introduction.....	05
I-2 Historique sur les matériaux poreux.....	06
I-3 Les différents types de la famille M41S.....	09
I-4 Différents mécanismes de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	10
I-5 Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41.....	12
I-5-1 Synthèse conventionnelle.....	12
I-5-2 Synthèse non conventionnelle.....	12
I-5-2-1 Synthèse des matériaux mésoporeux à partir des déchets industriels...	13
I-5-2-2 Synthèse des nanomatériaux à partir des cosse des plants	15
I-5-2-3 Synthèse des nanomatériaux à partir des sources naturelles.....	17
I-6 LES TENSIOACTIFS.....	19
I-6-1 Généralités	19
I-6-2 Les différentes classes de tensioactifs.....	20
I-6-2-1 Les tensioactifs anioniques.....	20
I-6-2-2 Les tensioactifs cationiques.....	20
I-6-2-3 Les tensioactifs amphotères.....	20
I-6-2-4 Les tensioactifs non ioniques.....	20
I-6-3 Caractéristiques des tensioactifs.....	20
I-6-3-1 La concentration micellaire critique CMC.....	20
I-6-3-2 La tension superficielle.....	21
I-7 Fonctionnalisation.....	21
I-8 Applications des matériaux mésoporeux synthétisés par la méthode conventionnelle	23
I-8-1 Généralités.....	23
I-8-2 Catalyse.....	23

Sommaire

I-8-2-1 Catalyse acide.....	24
I-8-2-2 Catalyse Basique.....	24
I-8-2-3 Catalyseurs basiques hétérogènes.....	25
I-9 Elimination des métaux lourds.....	25
I-9-1 Adsorption.....	25
I-9-2 Adsorption des matériaux mésoporeux.....	26
I-9-3 Mode d'adsorption.....	27
I-9-4 Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	27
I-9-4-1 L'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption.....	28
I-9-4-2 Types d'adsorbants.....	28
I-9-5 Métaux lourds.....	28
I-9-6 Isotherme d'adsorption.....	29
I-9-6-1 Isotherme de Langmuir.....	30
I-9-6-2 Isotherme de Freundlich.....	32
I-9-7 Cinétique d'adsorption.....	33
I-9-7-1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	34
I-9-7-2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre.....	34
I-10 Applications antibactérienne.....	35
I-10-1 Généralités sur les bactéries.....	35
I-10-2 Les matériaux antibactériens composites.....	37
I-10-3 Mode d'action biologique.....	37
I-11 Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel (l'aldolisation).....	38
I-11-1 Réactifs et conditions.....	38
I-11-2- Mécanisme de la condensation de Knoevenagel.....	40
I-12 Les hydroxyquinoléines et ses dérivés : intérêt et applications.....	41
I-12-1 Les hydroxyquinoléines et ses dérivés.....	41

Sommaire

I-12-2 Propriétés complexantes de 8-Hydroxyquinoliène 5-sulfonate (Sox).....	42
I-13 Conclusion.....	43
<i>Références du chapitre I</i>	44
<i>Chapitre II : Techniques de caractérisation des matériaux mésoporeux</i>	
II-1 Introduction.....	59
II-2 Diffraction des rayons-X.....	59
II-2-1 Principe.....	59
II-2-2 Appareillage	60
II-3 La spectroscopie Infrarouge (IR).....	61
II-3-1 Principe.....	62
II-3-2 Appareillage.....	63
II-4 Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	64
II-4-1 Principe.....	64
II-4-2 Appareillage.....	64
II-5 Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)	64
II-5-1 Principe.....	65
II-5-2 Appareillage.....	65
II-6 La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	65
II-6-1 Principe.....	66
II-7 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	66
II-7-1 Principe.....	67
II-7-2 Protons équivalents.....	67
II-7-3 Protons voisins.....	68
II-8 Adsorption de l'Azote A77K	69
II-8-1 L'isotherme d'adsorption.....	69
II-8-2 Classification des hystérèses d'adsorption/désorption.....	70
II-8-2 Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores.....	71
II-9 Microscopies électroniques à balayage (MEB).....	73

Sommaire

II-9-1 Principe.....	73
II-9-2 Appareillage.....	74
II-10 Conclusion.....	75
<i>Références du chapitre II.....</i>	<i>76</i>
<i>Chapitre III : Synthèses et caractérisations de MCM-41 & SBA-15</i>	
III-1 Introduction.....	77
III-2 Généralités sur les verres.....	78
III-2-1 Fluorescence des rayons X(XRF).....	78
III-2-2 Diffraction des rayons X du verre usagé fusionné	79
III-3 Préparation des solides mésoporeux.....	80
III-3-1 Réactifs utilisé.....	80
III-3-2 Extraction de silice et d'aluminium.....	80
III-3-3 Effet de rapport pondéral sur la synthèse de MCM-41.....	80
III-3-4 Composition chimique de surnageant de verre usagé à différents rapports...	81
III-3-5 Composition chimique de surnageant de verre usagé et bentonite de Maghnia.....	82
III-4 Synthèse de la phase MCM-41.....	82
III-5 Synthèse de la phase SBA-15.....	83
III-6 Caractérisation des matériaux synthétisés MCM-41 et SBA-15.....	83
III-6-1 Diffraction de rayons X (DRX) de WSG-MCM-41, Bent-MCM-41 et WSG-SBA-15.....	83
III-6-2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage de WSG-MCM-41, Bent-MCM-41 et WSG-SBA-15.....	85
III-7 Effet du rapport Si/Cu sur la synthèse de MCM-41.....	86
III-7-1 Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de verre usagé.....	87
III-7-2 N ₂ adsorption-désorption isotherme du MCM-41 à partir de verre usagé.....	90
III-7-3 Les spectres IR de Cu-Si-MCM-41	92
III-8 Préparation de MCM-41 contenant différents rapports de Sox.....	94
III-8-1 Diffraction des rayons X (DRX) de MCM-41-Sox.....	95

Sommaire

III-8-2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier de MCM-41-Sox	96
III-9 Conclusion.....	99
<i>Références du chapitre III</i>	100
<u>Chapitre IV : Adsorption de Cu²⁺ et Fe²⁺ par MCM-41-Sox</u>	
IV-1 Introduction.....	102
IV-2 Protocole expérimental du processus d'adsorption.....	102
IV-2-1 Établissement de la courbe d'étalonnage.....	103
IV-2-2 Effet du pH sur l'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox....	103
IV-2-3 Effet du temps de contact des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox	105
IV-2-4 Etude cinétique d'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox ...	105
IV-2-5 Effet du rapport de masse de Sox sur l'adsorption.....	108
IV-2-6 Effet de sélectivité d'adsorption des ions Cu (II) et Fe(II) par MCM-41-Sox	109
IV-2-7 Effet de la concentration initiale des ions Fe (II) par MCM-41-Sox 15%	110
IV-2-8 Isotherme d'adsorption	111
IV-3 Conclusion.....	114
<i>Références du chapitre IV</i>	115
<u>Chapitre V : Application biologique</u>	
V-1 Introduction	116
V-2 Matériels chimiques	116
V-3 Souches microbiennes.....	116
V-4 Milieux de culture	116
V-5 Préparation de l'inoculum	117
V-6 La méthode de diffusion en milieu solide	117
V-6-1 Ensemencement	117
V-6-2 Dépôts des matériaux	117
V-6-3 La lecture des résultats.....	118
V-7 Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion	118
V-8 Conclusion.....	120
<i>Références du chapitre V</i>	121

Sommaire

<i>Chapitre VI : Application Catalytique</i>	
IV-1 Introduction.....	123
VI- 2 Application catalytique à la réaction de condensation de Knoevenagel	123
VI-2-1 Synthèse sous irradiation Micro-ondes.....	123
VI-2-2 Etude expérimentale de la réaction de condensation de Knoevenagel	124
VI-2-2-1 Matériels et méthodes	124
VI-2-2-2 Protocole expérimental	125
VI-2-2-3 Examen aux dérivés aldéhydes	126
VI-2-2-4 Étude structurale du produit obtenu.....	128
VI-2-2-4-1 RMN ¹ H.....	128
VI-2-2-4-2 RMN ¹³ C.....	130
VI-3 Conclusion.....	133
<i>Références du chapitre VI</i>	134
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	136
<i>Annexe</i>	139

Liste des figures

Figure	Titre	page
Chapitre I		
I-1	Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC	06
I-2	Différentes phases de la famille M41S	10
I-3	Représentation schématique des deux mécanismes pour la formation des matériaux de type MCM-41	11
I-4	Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les ions silicates et les ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41	11
I-5	Structure simplifiée d'un tensioactif	19
I-6	Diagramme de phase du CTAB dans l'eau	21
I-7	Modification de la surface de la silice par fonctionnalisation à partir d'alkoxysilanes	22
I-8	Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques	23
I-9	Phénomène d'adsorption	26
I-10	Différents types d'isothermes	32
I-11	Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et Gram négatif	36
I-12	Exemple de la réaction de condensation de Knoevenagel	38
I-13	Mécanisme de la réaction de Gewald.	39
I-14	Synthèse de Hantzsch pyridine	39
I-15	Synthèse de Feist-Benary	40
I-16	Synthèse de drogue anti malarique par la condensation de Knoevenagel	39
I-17	Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines tertiaires)	41
I-18	Mécanisme générale de la condensation de Knoevenagel (amines secondaires)	41
I-19	Les formes de dissociation de la 8-Hydroxyquinoliène 5-sulfonate (Sox)	42
Chapitre II		

II-1	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interarticulaire entre deux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).	60
II-2	Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X	60
II-3	Diffractogramme de rayons X de la Si-MCM-41 synthétisée	61
II-4	Spectre infrarouge de MCM-41	61
II-5	Exemples de modes de vibration possibles	62
II-6	Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du spectromètre IRTF 8300 (à droite).	63
II-7	Principe de la fluorescence X	64
II-8	Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF	65
II-9	Spectromètre d'absorption Atomique utilisé	66
II-10	Molécule méthoxy-méthane	67
II-11	Spectre RMN ^1H du méthanoate de méthyle	66
II-12	Spectre RMN ^1H de l'Ethanol	68
II-13	Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption	69
II-14	Différentes boucles d'Hystérésis	70
II-15	Isotherme adsorption-désorption type IV d'une MCM-41	72
II-16	Schéma simplifié de microscope électronique à balayage	74
Chapitre III		
III-1	Le verre usagé utilisé dans la synthèse du MCM-41	78
III-2	Diagrammes de DRX de verre usagé fusionnée	79
III-3	Agitation du verre obtenu à partir de la fusion alcaline	81
III-4	Diagramme DRX de MCM-41 synthétisé à partir de verre usagé et de bentonite comme référence	83
III-5	Diagramme DRX de SBA-15 synthétisé à partir de verre usagé.	84
III-6	MEB de l'échantillon MCM-41 à partir de verre usagé et de bentonite	85

	comme référence	
III-7	MEB de l'échantillon SBA-15 à partir de verre usagé	85
III-8	Formation de l'hydrogel pour la synthèse du Cu-MCM-41	87
III-9	Diffractogramme de rayons X de Cu-Si- MCM-41 synthétisée par le verre usagé par la méthode directe.	87
III-10	Diffractogramme des rayons X de Cu-Si- MCM-41 synthétisée par le verre usagé par la méthode indirecte.	88
III-11	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode directe	90
III-12	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode indirecte.	91
III-13	Spectre IR de différents rapports 60,80 et 100 par la synthèse directe.	92
III-14	Spectre IR de différents rapports 60.80 et 100 par la synthèse indirecte	93
III-15	Synthèse du nanomatériau MCM-41-Sox	94
III-16	DRX du MCM-41 avec différents rapports de masse Sox	95
III-17	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 calciné (C)	96
III-18	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC)	96
III-19	Spectre IR de (CTAB-Sox)	97
III-20	Spectre IR du nanomatériau (MCM-41-Sox)	97
Chapitre IV		
IV-1	Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe (II) assimilé en noire ; Cu (II) assimilé en rouge). à 25 °C	103
IV-2	Effet de pH sur l'adsorption des ions métalliques Cu(II), Fe (II) sur MCM-41-Sox	105
IV-3	Effet du temps de contact sur adsorption des ions métalliques Cu(II), Fe (II) sur MCM-41-Sox	106
IV-4	Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur l'adsorbant MCM-41-Sox selon le pseudo 1 ^{er} ordre	107

IV-5	Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur l'adsorbant MCM-41-Sox selon le pseudo 2 ^{ème} ordre	107
IV-6	Effet de concentration des ions Fe (II) par MCM-41-Sox 15%	110
IV-7	Isotherme d'adsorption des ions Fe(II) par MCM-41-Sox 15%	111
IV-8	Linéarisation selon Freundlich de la rétention de Fe(II)	112
IV-9	Linéarisation selon Langmuir de la rétention de Fe(II)	113
Chapitre V		
V-1	Tests de zone d'inhibition des matériaux hybrides MCM-Sox, MCM-Sox-Cu15%, MCM-Sox-Fe15% et MCM-Sox-Fe/Cu15% contre les taches bactériennes et fongiques pathogènes	118
Chapitre VI		
VI-1	Les avantages des réactions assistées par micro-ondes, sans solvant	124
VI-2	Formation d'oléfine par réaction de Knoevenagel en présence des trois catalyseurs	125
VI-3	Synthèse des dérivés méthyl(Z)-2-cyano-3- phenylacrylate par micro-onde	126
VI-4	Spectre RMN ¹ H	131
VI-5	Spectre RMN ¹³ C Découplé Totalemt	131
VI-6	Spectre RMN ¹³ C Non Découplé Totalemt	131

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
Chapitre I		
I-1	Classification des différents matériaux poreux selon la taille des pores	09
I-2	Différents travaux cités dans l'adsorption de quelques métaux lourds par des matériaux mésoporeux fonctionnalisés	27
I-3	Les paramètres caractéristiques des types d'adsorption	28
Chapitre III		
III-1	Compositions élémentaires de verre usagé et de bentonite en poids %	78
III-2	Compositions élémentaires de surnageant de verre usagé différents rapports pondéraux par ICP-OES	71
III-3	Compositions élémentaires de surnageant de bentonite et de verre usagé par ICP-OES	82
III-4	Les différents paramètres calculés de Cu-Si- MCM-41 synthétisé par les deux voies directe et indirecte.	89
Chapitre IV		
IV-1	Constantes du produit de solubilité de sel de fer et de cuivre à 25 °C	104
IV-2	Effet du pH sur le rendement d'adsorption de Cu (II) et Fe (II) MCM-41-Sox	104
IV-3	Paramètres cinétiques selon le pseudo 1 ^{er} et 2 ^{ième} ordre.	108
IV-4	L'effet de rapports de masse du Sox sur le rendement d'adsorption de Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox	108
IV-5	La sélective d'adsorption entre le cuivre et le fer sur MCM-41-Sox- Cu / Fe	110
IV-6	Paramètres d'adsorption, selon les modèles de Langmuir et Freundlich, des ions métalliques Fe(II)	113
Chapitre V		
V-1	Résultats des tests antibactériens des matériaux hbrides MCM-Sox, MCM-Sox-Cu 15%, MCM-Sox-Fe 15% et MCM-Sox-Fe/Cu 15% contre les taches bactériennes et fongiques pathogènes	119
Chapitre VI		
VI-1	Les résultats obtenus par la synthèse sous irradiation micro-onde	126

VI-2	Résultats de la condensation de Knoevenagel des différents aldéhydes aromatiques sous micro-onde et en présence du catalyseur MCM-41-Sox-Cu (0,001 g) pendant 3 min	127
VI-3	Déplacements chimiques RMN ¹ H expérimental en ppm	128
VI-4	Déplacement chimique RMN ¹ H théorique en ppm du Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate de configuration E	129
VI-5	Déplacement chimique RMN ¹ H théorique en ppm du Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate configuration Z	129
VI-6	Déplacement chimique RMN ¹ H expérimental en ppm du Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate	129
VI-7	Déplacement chimique RMN ¹³ C expérimental en ppm	130

Liste des abréviations

MCM	: Mobil Composition Material
IUPAC	: Union International de Chimie pure et Appliquée
M41S	: Famille des MCM
AlPO₄	: Aluminophosphates
SAPO	: Silicoaluminophosphates
TEOS	: Tetraethyl-orthosilicate
TMOS	: Tetramethyl-orthosilicate
CMC	: Critical Micelle Concentration
CTAB	: Cetyltrimethylammonium Bromide
ZSM	: Folded Sheet Materials
SBA	: Santa Barbara Amorphous
HMS	: Hexagonal Mesoporous Silica
LCT	: Liquid-Cristal Template
DMCS	: diméthyl-dichlorosilane
PTCS	: phényl-trichlorosilane
Sup	: Supernatant
HPLC	: Chromatographie Liquide Haute Performance
LCT	: Liquid Cristal Templating
DRX	: Diffraction des rayons X
FWHM	: Full width at half maximum
Wt	: Weight net
FRX	: Spectrométrie de Fluorescence X
IRTF	: Infrarouge à Transformée de Fourier
BET	: Brunauer, Emmett et Teller

RMN ¹H	: Résonance Magnétique Nucléaire de proton
RMN ¹³C	: Résonance Magnétique Nucléaire de carbone treize
MEB	: Microscopie électronique à Balayage
SAA	: Spectrométrie d’Absorption Atomique
ICP	: Spectrophotométrie de Plasma à Couplage inductif
Sox	: Acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonique
Eq	: Equation
Cu²⁺	: Cuivre
Fe²⁺	: Fer
R	: Rendement
%	: Pourcentage
nm	: nanomètre
pH	: potentiel Hydrogène
ppm	: partie par million
S.m	: Solution mère
S.a.c	: Solution après complexation

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تعزيز قدرة امتصاص MCM-Sox الهجينة منخفضة التكلفة تجاه أيونات النحاس Cu^{2+} والحديد Fe^{2+} بشكل منفصل وكخليط، ثم استخدامها في الأنشطة المضادة للجراثيم والفطريات وأيضًا في التفاعل الحفاز. لل-MCM-41 من خلال تطبيقه في تفاعل Knoevenagel. المتوسط المسامي تم تصنيعه من الزجاج المستخدم وذلك كمصدر للسيلييس والألمنيوم. الهجين المتوسط المسامي MCM-41 تم الحصول عليه بواسطة إقحام حمض 8-هيدروكسيكينولين 5-سلفونات (Sox) في مسام MCM-41 بنسب كتلية مختلفة (5، 10، 15، 20 و 25%). الهجائن الصلبة المتحصل عليها تم التحقق منها بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) ووجود Sox في MCM-41 تم التحقق منه عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR). تأثير وقت الاتصال، درجة الحموضة pH الأولية، تركيزات المعادن الثقيلة ومحتوى Sox على كفاءة الإمتزاز تمت دراستها كلها. تم تطبيق متساوي الحرارة من الدرجة شبه الأولى/الثانية لتحديد كفاءة المادة الصلبة الهجينة. البيانات التجريبية توافقت جيدًا مع نموذج الدرجة شبه الثانية لامتصاص Fe^{2+} و Cu^{2+} . الغلة القصوى لـ Fe^{2+} و Cu^{2+} بلغت على التوالي 94,29% و 95,52%. في حين أن غلة الاستخراج للمعادن الأيونية ازدادت لتبلغ على التوالي 98,24% و 95,10% للحديد والنحاس عندما يتم خلط المحلولين معًا. الهجائن MCM-41-Sox Cu و Fe/Cu ذات العائد العالي في الاستخراج تم استخدامهم كمثبطات مضادة للجراثيم ضد سلبية الغرام (E. coli ATCC 25922، P. aeruginosa ATCC 27853)، إيجابية العرام (S. aureus1 ATCC 25923، S. aureus2 ATCC 43300) وأيضًا كمضاد للخمائر ضد Candida Albicans ATCC 10231. النتائج التي تم الحصول عليها من استخدام الهجائن MCM-41-Sox Cu و Fe/Cu هي مواد جدّ واعدة في مجال الإمتزاز والمجالات المضادة للميكروبات. النتائج التي تم الحصول عليها من التطبيق العضوي لبقية الهجائن MCM-Sox-Cu و Fe/Cu كمحفزات غير متجانسة تبدو مواد واعدة للغاية في تفاعلات التكتيف لـ Knoevenagel بدون مذيب.

كلمات البحث: الزجاج المستخدم، MCM-41-Sox، الإمتزاز، المعادن الثقيلة، مضادات الميكروبات، تفاعل Knoevenagel.

Abstract

This work aims to the enhancement of a hybrid low-cost MCM-Sox adsorption capacity towards copper and iron ions separately and as a mixed solution and subsequently their use in antibacterial and antifungal activities and it's also reports the preparation, characterization of a crystalline modified mesoporous type MCM-41 and its application in Knoevenagel reaction. MCM-41 mesoporous were synthesized from used spent glass as a source of silicon and aluminium. The hybrid MCM-41 mesoporous material was obtained by impregnation of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid on the MCM-41 pores under different mass ratios (5, 10, 15, 20, and 25%). The hybrid solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), and the presence of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid in hybrid MCM-41 is verified by infrared spectroscopy. The effect of contact time, initial pH of a solution, heavy metal concentrations, and 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid content on the adsorption efficiency were investigated. Pseudo-first/second-order isotherms are applied to determine the efficiency of hybrid solid. The experimental data fitted well with the pseudo-second-order model for Cu^{2+} and Fe^{2+} adsorption. Maximum yields for Cu^{2+} and Fe^{2+} were 94% and 95% respectively. However, the extraction yield for both ion metals seems to be increase to reach 98.24% and 95.10% for iron and copper respectively when both solutions are mixed together. The hybrid MCM-41 materials with the highest extraction yield for both metal ions separately and as a mixed solution are applied as antibacterial inhibitors against Gram-negative (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), Gram-positive (*S. aureus1* ATCC 25923, *S.aureus2* ATCC 43300) bacteria and also as an antifungal against *candida Albicans* ATCC 10231. The obtained results of the application of hybrid MCM-Sox Cu, Fe, and Cu/Fe as antibacterial and antifungal inhibitors seem to be very promising material in the adsorption and antimicrobial fields. The results obtained from the organic application of the rest of hybrid MCM-Sox Cu, Fe, and Cu/Fe as a heterogeneous catalyst seem to be very promising materials in the condensation reactions of Knoevenagel without solvent.

Key words: Waste Glass, MCM-41-Sox, Adsorption, Heavy Metals, Antimicrobial, Knoevenagel Reaction.

Résumé

Ce travail vise à l'amélioration d'une capacité d'adsorption d'un matériau hybride mésoporeux moins coûteuse (MCM-Sox) pour l'adsorption des ions cuivre et fer séparément et en tant que solution mixte et par la suite, leur utilisation dans des activités antibactériennes et antifongiques. La préparation, la caractérisation d'un mésoporeux modifié cristallin type MCM-41 et son application dans la réaction de Knoevenagel. Le MCM-41 mésoporeux a été synthétisé à partir de verre usagé comme source de silice et d'aluminium. Le matériau mésoporeux hybride MCM-41 a été obtenu par imprégnation d'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate sur les pores du MCM-41 sous différents rapports de masse (5, 10, 15, 20 et 25%). Les solides hybrides ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) et la présence d'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate dans l'hybride MCM-41 est vérifiée par spectroscopie infrarouge. L'effet du temps de contact, du pH initial d'une solution, des concentrations de métaux lourds et de la teneur en acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate sur l'efficacité d'adsorption a été étudié. Des modèles de pseudo-premier / second ordre sont appliqués pour déterminer l'efficacité d'un solide hybride. Les données expérimentales correspondaient bien au modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Cu^{2+} et Fe^{2+} . Les rendements maximaux pour Cu^{2+} et Fe^{2+} étaient respectivement de 94% et 95%. Cependant, le rendement d'extraction pour les deux métaux ioniques semble augmenter pour atteindre respectivement 98,24% et 95,10% pour le fer et le cuivre lorsque les deux solutions sont mélangées ensemble. Les matériaux hybrides MCM-41-Sox avec le rendement d'extraction le plus élevé pour les ions métalliques séparément et sous forme de solution mélangée sont appliqués comme inhibiteurs antibactériens contre Gram négatif (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), Gram positif (*S. aureus1* ATCC 25923, *S. aureus2* ATCC 43300) et également comme antifongique contre *Candida Albicans* ATCC 10231. Les résultats obtenus de l'application d'hybrides MCM-Sox Cu, Fe et Cu / Fe comme inhibiteurs antibactériens et antifongiques semblent être matériau très prometteur dans les domaines de l'adsorption et des antimicrobiens. Les résultats obtenus à partir de l'application organique du reste de MCM-Sox hybride Cu, Fe et Cu / Fe en tant que catalyseur hétérogène semblent être des matériaux très prometteurs dans les réactions de condensation de Knoevenagel sans solvant.

Mots clés : Verre Usagé, MCM-41-Sox, Adsorption, Métaux Lourds, Antimicrobien, Réaction Knoevenagel.



Introduction générale

Introduction générale

La famille des matériaux mésoporeux SBA-15, MCM-41, MCM-48 et MCM-50 constitue un axe de recherche prometteur grâce à leur propriétés structurales et texturales telles que la taille des pores bien définie entre 2-20 nm et une surface spécifique extrêmement élevée jusqu'à 1000 m²/g, ainsi des propriétés d'adsorption distinctes en raison de leurs volumes de pores qui ont autour de 0,9 cm³/g.

Le nombre de publications sur la SBA-15 (SBA est l'abréviation de Santa Barbara Amorphous) et MCM-41 (MCM est l'abréviation de Mobil Composition Material) a connu une croissance considérable depuis leurs premières apparitions en 1990. Cette croissance est attribuée à leurs larges utilisations dans différents domaines de l'industrie.

La zéolite a de nombreuses applications dans les sciences fondamentales : à savoir comme la pétrochimie, la conservation/stockage d'énergie, la médecine, les capteurs chimiques, la purification de l'air et l'assainissement des déchets [1]. Malgré ces leurs propriétés catalytiques souhaitables, elles deviennent inadéquates lorsque des réactifs avec des tailles supérieures aux dimensions des pores doivent être traités.

Dans ce cas, l'approche rationnelle pour surmonter une telle limitation serait de maintenir la structure poreuse, qui est responsable des avantages décrits ci-dessus. Les matériaux mésoporeux peuvent résoudre ces problèmes et peuvent être utilisés en catalyse, comme supports catalytiques, capteurs, adsorbants, chimie hôte-guest, énergie et administration de médicaments grâce à leurs propriétés structurelles et texturales. Cependant, l'utilisation des zéolites et des mésopores est limitée en raison de coûts de production prohibitifs.

L'enjeu était d'utiliser une source « bon marché » comme précurseur dans la synthèse des nanomatériaux mésoporeux ou microporeux. L'utilisation des déchets comme précurseurs de silice et d'aluminium réduit non seulement le problème du stockage mais aussi le problème du coût de synthèse des matériaux mésoporeux. Pour atteindre cet objectif, certaines questions ont été posées ; par exemple quel type de source de déchets utiliser ? Où, cette source de déchets est-elle suffisante pour être utilisée comme précurseur des nanomatériaux ? Comment procéder pour son utilisation ?

En se référant à la littérature, de nombreuses tentatives se concentrent sur l'utilisation des cendres des stations électriques et les cosses de riz, au lieu des réactifs de laboratoire, pour réduire le coût de synthèse des matériaux mésoporeux. L'utilisation à grande échelle des cendres en tant que source de silice et d'aluminium, peut provoquer des problèmes de pollution de l'air par la libération des particules toxiques de métaux fins provenant de la combustion des

cokes lors de la production d'électricité. Concernant la cosse de riz, le problème vient de son traitement pour l'extraction de silice et d'aluminium. Pour cela, ils utilisent des réactifs chimiques toxiques en plus du traitement thermique pendant plusieurs heures. En se basant sur la littérature, des travaux très limités se concentrent sur l'utilisation de minerais naturels comme précurseurs de silice et d'aluminium dans la synthèse des matériaux mésoporeux. Zhu et collaborateur, [2] ont été les premiers à étudier la combinaison entre l'argile pontée et le bromure d'ammonium quaternaire. Kang et ces collaborateur [3] ont rapporté la synthèse d'Al-MCM-41 en utilisant le Kaolin comme source d'aluminium et silicate de sodium comme source de silice. Pour la première fois Adjdir et ces collaborateur, [4] et contrairement à Kang et ces collaborateur [3] qui ont utilisé une bentonite appelée Volclay comme source de silice et d'aluminium pour la synthèse des nanomatériaux.

Ce travail est axé sur l'utilisation pour la première fois des déchets de verres usagés, qui constituent un problème environnemental universel, mais aussi une source abondante de silice et d'aluminium à faible coût. Sachant que la production mondiale totale de verre de récupération est estimée à 130 Mt/an [5, 6].

Aujourd'hui, les matériaux hybrides semblent être une alternative plus économique qui ouvre de larges perspectives comme agents adsorbants [7], inhibiteurs antibactériens [8], catalyseurs [9] et en particulier dans le domaine de la dépollution des eaux usées des effluents industriels [10]. C'est donc pour ses différentes applications que nous nous sommes intéressé dans le cadre de ce travail à élaborer une nouvelle famille des matériaux hybrides mésoporeux à base de déchets de verre usagé par la voie sol-gel (MCM-41-Sox).

Par ailleurs, le matériau mésoporeux MCM-41 a suscité l'intérêt des chercheurs car il a l'avantage d'être bon marché et facile à caractériser à grande échelle. Cependant, son utilisation dans l'adsorption s'avère moins significatives vis-à-vis des micropolluants organiques et inorganiques. Il est nécessaire d'améliorer son pouvoir adsorbant en ajoutant une molécule organique telle que 8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox) à ce matériau mésoporeux MCM-41 afin d'améliorer, d'une manière raisonnable, leur efficacité adsorptive, biologique et catalytique.

Le premier chapitre donne une description détaillée sur les différentes méthodes de synthèse des MCM-41 et SBA-15. Dans cette partie, une étude chronologique complète sur l'utilisation des déchets de combustion et des sources naturelles comme précurseurs de la silice et de l'aluminium. Ce chapitre comporte aussi un rappel sur les différentes applications dans le domaine environnemental, biologique, et catalytique.

Le deuxième chapitre, traite en détail les différentes techniques expérimentales appropriées pour l'identification de nos matériaux, à savoir la diffraction des rayons X (**DRX**), la spectroscopie infrarouge (**IR**), la spectrométrie de fluorescence X (**FRX**), la spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (**ICP-AES**), la spectrométrie d'absorption atomique (**SAA**), la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) du ^1H et ^{13}C , l'adsorption d'azote à 77K (**BET**) et la microscopies électroniques à balayage (**MEB**).

Le troisième chapitre rassemble les synthèses et les caractérisations de SBA-15 et MCM-41 dont plusieurs volets ont été étudiés :

1. La synthèse des nanomatériaux à faible coût du type MCM-41 et SBA-15 à partir de verre usagé.
2. L'incorporation de cuivre dans la charpente de MCM-41 par deux voies différentes directe et indirecte.
3. L'intercalation de la molécule organique Sox (*8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate*) dans la phase MCM-41-Sox avec différents rapports (5%, 10%, 15% 20% et 25%).

Alors que le quatrième, le cinquième et le sixième chapitre regroupent respectivement l'ensemble des différentes applications de ces matériaux hybrides MCM-41-Sox (5%, 10%, 15% 20% et 25%) dans :

- ✓ L'adsorption comme adsorbant des métaux lourds tels que le cuivre et le fer suivi d'une étude cinétique et d'une étude des isothermes d'adsorption de l'ion le plus éliminé Fe (II).
- ✓ La biologie comme des agents inhibiteurs antibactériens et antifongiques.
- ✓ La catalyse comme catalyseur hétérogène de la condensation de Knoevenagel sans solvant et sous irradiations micro-ondes.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] M.-H. Sun, S.-Z. Huang, L.-H. Chen, Y. Li, X.-Y. Yang, Z.-Y. Yuan, and B.-L. Su, "Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, pp. 3479-3563, 2016.
- [2] H. Zhu, Z. Ding, and J. Barry, "Porous solids from layered clays by combined pillaring and templating approaches," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 11420-11429, 2002.
- [3] F. Kang, Q. Wang, and S. Xiang, "Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1426-1429, 2005.
- [4] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, F. Friedrich, T. Scherer, and P. Weidler, "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source," *Applied Clay Science*, vol. 46, pp. 185-189, 2009.
- [5] A. M. Rashad, "Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement," *Construction and building materials*, vol. 72, pp. 340-357, 2014.
- [6] I. E. Agency, *Tracking industrial energy efficiency and CO2 emissions*: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2007.
- [7] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press, 2013.
- [8] P. Makvandi, R. Jamaledin, M. Jabbari, N. Nikfarjam, and A. Borzacchiello, "Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials: A systematic review," *Dental Materials*, vol. 34, pp. 851-867, 2018.
- [9] J. Du, J. Bao, X. Fu, C. Lu, and S. H. Kim, "Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 184, pp. 132-141, 2016.
- [10] X.-y. Xue, R. Cheng, L. Shi, Z. Ma, and X. Zheng, "Nanomaterials for water pollution monitoring and remediation," *Environmental chemistry letters*, vol. 15, pp. 23-27, 2017.



***Revue
bibliographique***

I. 1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, il y a eu une augmentation spectaculaire de la littérature sur la conception, la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des propriétés des zéolithes et des tamis moléculaires pour la catalyse, l'adsorption, la séparation et le contrôle de la pollution environnementale. Des progrès ont été réalisés dans une variété de disciplines, y compris la chimie inorganique et des matériaux, sciences de l'environnement [1, 2] et la biochimie [3]. Un nouveau procédé adopté par les scientifiques a conduit à un nouveau concept de microstructure auto-assemblant servant d'agents structurants. Encore une fois, les scientifiques des matériaux ont utilisé de grosses molécules organiques pour s'interposer dans des phyllosilicates afin de générer de nouveaux matériaux avec une taille de pore contrôlable [4]. Mann et coll. [3] ont établi un modèle qui utilise l'organisation coopérative des espèces moléculaires inorganiques et organiques en un réseau tridimensionnel structuré pour la synthèse de matériaux nanocomposites. Beck et coll. [5] et Kresge et coll. [6] ont profité de ce concept pour générer de nouveaux matériaux inorganiques, qui ont abouti à la découverte de la nouvelle famille de tamis moléculaires mésoporeux M41S. Zhao et coll. [7] ont synthétisé des matériaux mésoporeux du type SBA-n à partir de tensioactif non ionique comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO du type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs.

Le membre le plus étudié de la famille M41S est le MCM-41 qui possède un réseau hexagonal régulier de pores uniformes avec un large domaine de diamètre de pores compris entre 15 et 100 Å. Les MCM-41 ont suscité un grand intérêt grâce à leurs applications dans la catalyse [8], l'adsorption [9], la chimie guest-host [10], la chromatographie et le stockage de gaz [11]. Aussi, nous pouvons également les utiliser dans le domaine de l'énergie pour le transfert de chaleur ou le stockage d'énergie électrochimique. Une autre application très importante de ces matériaux en biomédecine, consiste essentiellement à absorber et libérer de très grandes quantités de principes actifs pharmaceutiques [12].

I. 2. Historique sur matériaux poreuses

Les solides mésoporeux à porosité organisée et particulièrement les solides mésopores à base de silice communément appelée **MCM** (**M**obile **C**omposition **M**aterial) sont répartis en trois grandes classes selon la classification de l'IUPAC [13] (voire figure I. 1).

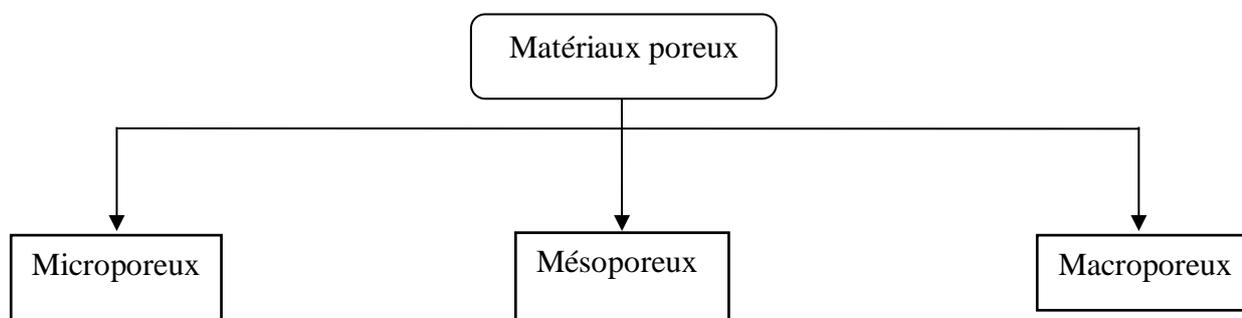


Fig. I. 1. Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC [13]

La zéolite a été découverte pour la première fois en 1756 par le scientifique suédois Cronstedt lorsqu'un minéral de silicate non identifié a été chauffé dans une flamme de chalumeau qui se fondait facilement avec une fluorescence marquée. Il a donc appelé cette zéolite minérale (en grec, zeo = ébullition et litho = pierre).

Le terme tamis moléculaire est dérivé de McBain et coll. [14] lorsqu'il a découvert que la chabazite, un minéral, avait une propriété d'adsorption sélective de molécules de diamètre inférieur à 5 Å. Depuis lors, la nomenclature de ce type de matériau poreux semble ambiguë.

Le succès des aluminosilicates cristallins synthétiques, en particulier l'émergence de la nouvelle famille des aluminophosphates (AlPO_4) [15] et des silico-aluminophosphates (SAPO) [16], a rendu le concept de zéolite et de tamis moléculaires plus complexe. Au sens large, les zéolithes sont des tamis moléculaires.

À proprement parler, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins aux propriétés de tamis moléculaire. Par conséquent, MCM-41 est appelé un tamis moléculaire. Selon la définition de l'IUPAC [13], les matériaux mésoporeux sont ceux qui ont des diamètres de pores compris entre 20 et 500 Å. Le tableau I.1 répertorie généralement certaines zéolithes et tamis moléculaires avec des tailles de pores variables, principalement dans la gamme microporeuse avant la découverte de MCM-41.

Cependant, il y a eu un intérêt toujours croissant pour étendre la taille des pores des matériaux zéotypiques de la région des micropores à la région des mésopores en réponse aux demandes croissantes dans les études industrielles et fondamentales.

La séparation et la synthèse de grosses molécules (par exemple, la séparation des protéines et adsorption sélective de grosses molécules organiques à partir des eaux usées) et technologie de fabrication intrazéolite (par exemple, assemblage supramoléculaire de réseaux moléculaires, complexes métalliques encapsulés dans des cadres de zéolite, et introduction de particules nanométriques dans les zéolithes et tamis moléculaires pour les applications électroniques et optiques) [17, 18].

Par conséquent, de nombreux travaux pour créer des matériaux de zéotype avec des diamètres de pores plus grands que ceux des zéolithes traditionnelles ont été réalisés. Ce n'est qu'en 1982 Wilson et coll. [15] que le succès a été obtenu en changeant les compositions de gel de synthèse lorsque le premier tamis moléculaire dit à pores ultras larges, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ par Dessau et coll. [19].

En 1990, Yanagisawa et coll. [4] ont rapporté la synthèse des matériaux mésoporeux caractéristiques du MCM-41. Grâce à l'intercalation de cations cetyltriméthylammonium à longue chaîne (typiquement C_{16}) dans la kanémite de silicate en couches suivie d'une calcination pour éliminer les espèces organiques, un matériau mésoporeux a été obtenu. Les couches de silicate se sont condensées pour former une structure tridimensionnelle avec des «pores nanométriques».

En 1994, l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelés famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et coll. [20] rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [21, 22]. En 1995, Tanev et coll. [23] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (HMS : Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et coll. [24] présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés. En outre, Zhao et coll. [7, 25] ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs.

Selon le classement de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (**I.U.P.A.C**) [13], les matériaux peuvent être dénommés selon leur dimension des pores en trois classes microporeux, mésoporeux et macroporeux (Tableau I. 1) :

- ✓ matériaux microporeux possédant un diamètre des pores < 2 nm,
- ✓ matériaux mésoporeux ayant un diamètre des pores compris entre 2 nm et 50 nm,
- ✓ matériaux macroporeux possédant un diamètre des pores >50 nm.

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

Taille des pores (Å)	Définition	Exemples	Taille des anneaux (Å)	Diamètre des pores (Å)	Références
>500	Macropores	Silicate		>100	[39]
20-500	Mésopores	MCM-41 SBA-15		15-100 20-50 >50	[26]
<20	Micropores				
	Ultralarge pore	Cloverite	20	6,0 x 13,2	[27]
		JDF-20	20	2 x 14,5	[28]
		VPI-5	18	12,1	[29]
		AlPO4-8	14	9,7 x 8,7	[30]
	Large pore	Faujasite	12	7,4	[31]
		AlPO4-5	12	7,3	[32]
		ZSM-12	12	5,5 x 5,9	[33]
	Pore moyen	ZSM-48	10	5,3 x 5,6	[34]
		ZSM-5	10	5,1 x 5,5	[35]
	Petit pore	CaA	8	4,2	[16]
		SAPO-34	8	4,3	

I. 3. Les différents types de la famille M41S

Trois mésophases différentes de cette famille ont été identifiées, à savoir lamellaire par Dubois et coll. [36], hexagonale par Beck et coll. [5] et cubique par Vartuli et coll. [37], dans laquelle la mésophase hexagonale MCM-41, possède des réseaux très réguliers de canaux de taille uniforme dont les diamètres sont compris entre 15 et 100 Å qui dépendent de l'agent

structurant utilisés, de l'ajout de composés organiques auxiliaires et des paramètres de réaction (Figure I. 2).

Ces mésophases sont obtenues selon deux mécanismes : soit par **auto assemblage** ou par **cristal liquide** [38].

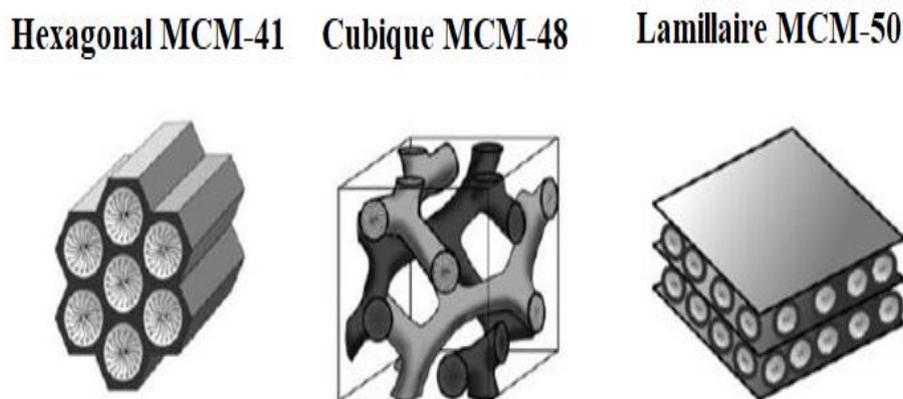


Fig. I. 2. Différentes phases de la famille M41S [38].

I. 4. Différents mécanismes de la synthèse des matériaux mésoporeux

De nombreux modèles ont été proposés par plusieurs équipes, afin d'expliquer le mécanisme de la formation des matériaux mésoporeux à base de silice du type MCM-41 [39] [40]. Deux mécanismes « Liquid-Crystal Template » (LCT) et auto- assemblage ont été proposés par Mobil Oil Company [6] (Figure I. 3).

Dans le premier cas (voie I), dit « Liquid-Crystal Template » (LCT), la solution de départ contiendrait une phase cristalline liquide réformée, de structure hexagonale comme celle du matériau final, sur laquelle les précurseurs de silice viennent de se déposer par interaction électrostatique avec la tête polaire du tensioactif, puis se condensent [41].

Dans le deuxième cas auto- assemblage (voie II), la solution contiendrait des micelles cylindriques isolées qui s'organisent en structure hexagonale sous l'effet de l'ajout des espèces silicatées qui viennent interagir avec les têtes polaires, toujours par interaction électrostatique [22, 42]. Cette deuxième voie relève d'un phénomène coopératif (auto- assemblage) entre les espèces organiques et les espèces minérales.

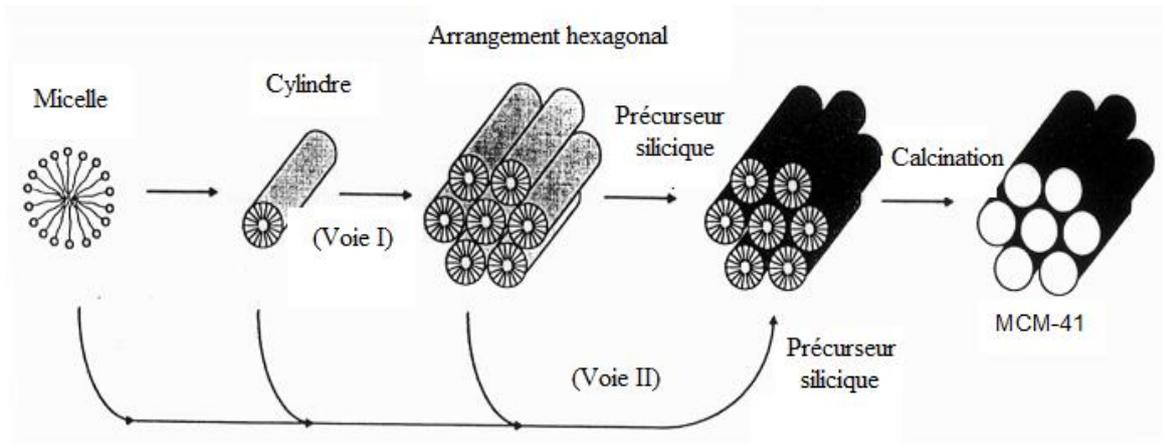


Fig. I. 3. Représentation schématique des deux mécanismes pour la formation des matériaux de type MCM-41 [6].

Le premier mécanisme a très vite été contredit puisque les solutions de tensioactifs utilisées sont trop diluées pour contenir des mésophases de cristal liquide de tensioactif. Par la suite, le mécanisme le plus communément admis est basé sur la formation coopérative entre espèces minérales et organiques (Figure I. 4), pour une synthèse réalisée à 50 °C dans une solution diluée en CTAB [43]. À cette concentration en tensioactif et en l'absence des silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de formations du solide MCM-41, l'échange des contre-ions du tensioactif (Br^-) par les anions silicates présents en solution, induit une compensation des charges adéquates, qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonales est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates.

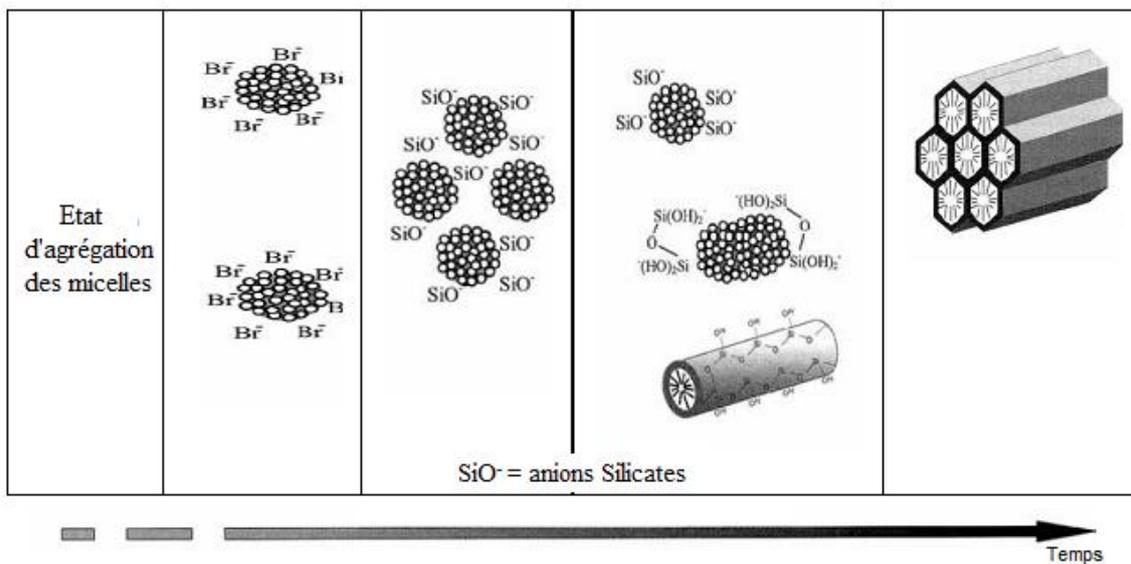


Fig. I. 4. Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41 [43].

I. 5. Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41

Depuis la découverte des matériaux de la famille M41S, nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du mécanisme de leur formation. L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs méthodes conventionnelles qui sont basées sur l'utilisation des produits chimiques dans la synthèse des MCM-41. Ainsi, des méthodes non conventionnelles basées sur l'utilisation des sources naturelles comme l'argile, les déchets ...etc. C'est le cas de notre étude.

I. 5. 1. Synthèse conventionnelle

En 1971, Vincent et coll. [44] ont décrit dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisée par hydrolyse et condensation du tétraéthyle-orthosilicate TEOS en présence d'un tensioactif cationique [45]. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Les silices mésoporeuses du type MCM-41 sont très bien structurées avec un réseau hexagonal de mésopores et présentent un volume poreux important. Cependant, le contrôle de la taille des grains et de la polydispersité à l'échelle nanométrique n'est pas aisé. Il aura fallu attendre les premiers travaux de Fowler et coll. [40] et Sadasivan et coll. [46, 47] pour obtenir MSN monodisperses du type MCM-41. Ces nanoparticules ont été préparées par neutralisation rapide au niveau du 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 utilisés [26] :

- 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. 5. 2. Synthèse non conventionnelle

La silice ou le dioxyde de silicium (SiO_2) est une substance chimique minérale, elle peut être d'origine naturelle ou synthétique. La silice amorphe d'origine naturelle présente dans les minéraux, tels que le quartz, le silex, 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 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.

De nombreux chercheurs ont concentré leurs études pour trouver des nouvelles sources à faible coût afin de remplacer ceux de laboratoire qui sont toxiques et coûteux. Plus loin dans ce chapitre, il sera présenté les travaux qui ont été réalisés par des scientifiques utilisant différentes sources naturelles où des déchets comme source de silice et d'aluminium et vous trouverez également notre contribution concernant ce problème. Pour une bonne compréhension de ce chapitre, différentes propositions seront discutées pour résoudre ce problème en fonction de leurs apparitions chronologiques. Nous commencerons par les sources considérées comme des déchets tels que les déchets industriels, les cosses des plants et nous terminerons par les sources naturelles.

1. 5. 2. 1. Synthèse des matériaux mésoporeux à partir des déchets industriels

Chang et coll. [48] ont synthétisé des aluminosilicates mésoporeux du type MCM-41 avec un rapport pondéral Si/Al = 13,4. Ils ont obtenu deux surnageants indexés 1 et 2 concernant respectivement un premier traitement à l'eau des cendres volantes fusionnées-NaOH et un deuxième traitement des sédiments.

En conséquence, ils ont trouvé une différence dans les teneurs en Si et en Al dans les deux solutions. Ils ont constaté que les quantités de Si et d'Al dans le surnageant 1 sont respectivement 2740 mg/g et d'Al 528 mg/g, cependant, ces quantités dans le surnageant 2 diminuent à 572 mg/g et 161 mg/g pour Si et Al respectivement. En se référant aux résultats obtenus par Chang et coll. (1999) [48], l'utilisation du surnageant 1 dans la synthèse d'Al-MCM-41 n'est pas adéquate pour donner les matériaux mésoporeux même s'il a été traité thermiquement à 115 °C pendant 150 h car la concentration de l'ion Na⁺ est très élevée.

Cependant, ils ont constaté que Al-MCM-41 est obtenu du surnageant 2 avec le rapport pondéral Si/Al = 13,5 après 150 h à 115 °C. Ils ont estimé que la pureté de l'Al-MCM se situait entre 40 et 50% en se référant à l'étude TEM. Kumar et coll. [49] ont utilisé la procédure de Chang avec un léger changement du rapport pondéral entre la poudre fondue et l'eau, à la place d'utiliser (1: 5) ils ont utilisé (1: 4) pour extraire le silice et l'aluminium des cendres volantes pour la synthèse de MCM-41 et Al-SBA-15. Contrairement à Chang et coll. [48], Kumar et coll. [49] ont constaté que la forte concentration d'ions Na⁺ présente dans le surnageant 1 des cendres volantes fusionnées n'est pas critique dans la formation de MCM-41 et SBA-15 et les deux structures sont obtenues. En se référant à la RMN ²⁷Al et ²⁹Si, Kumar et coll. [49] ont constaté que les cendres volantes favorisent la coordination tétraédrique du silice et de l'aluminium dans le cadre mésoporeux. Hui et coll. [50] ont synthétisé un MCM-41 commandé dans la chambre température pendant 24 h avec des cendres volantes comme matières

premières. L'extraction du silice et de l'aluminium a été réalisée par la dissolution de cendres volantes de charbon avec une solution alcaline (NaOH 2M) sous une température de 100 °C pendant 4,5 h. Halina et coll. [51] ont proposé la synthèse du MCM-41 en utilisant un surnageant de cendres volantes de charbon comme précurseur de silice. Le MCM-41 est synthétisé sans traitement hydrothermal de l'hydrogel ; le sel d'ammonium quaternaire a été utilisé comme agents structurants. Chandrasekar et coll. [52] ont synthétisé trois matériaux mésoporeux appelés MCM-41, SBA-15 et SBA-16. Pour améliorer la qualité de la texture du SBA-15 et SBA-16, ils ont ajouté des quantités supplémentaires de méta-silicate de sodium. Majchrzak et coll. [53] ont utilisé 10 cendres volantes différentes provenant de centrales électriques polonaises pour synthétiser des matériaux mésoporeux MCM-41. Ils ont adopté la méthode hydrothermale en utilisant les surnageants de cendres volantes de charbon comme source de silice et d'aluminium (solutions de cendres volantes fondues). Shaikh et coll. [54] ont utilisé la cendre de cosse de blé provenant des centrales électriques comme source de silice pour la préparation de matériaux siliceux mésoporeux du type MCM-41. Liu et coll. [55] ont synthétisé des matériaux de silice mésoporeux à partir de cendres résiduelles d'incinérateurs de déchets solides municipaux, car elles contiennent une grande quantité de silice. Ces matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds des solutions aqueuses après avoir été modifiés. Yan et coll. [56] ont développé une méthode verte et facile pour convertir les cendres volantes de charbon issu des déchets industriels bon marché en mésoporeuse hautement ordonnée. Dans cette étude, Yan et al a utilisé la méthode de la dissolution alcaline par une solution d'hydroxyde de sodium à 25% en poids à la place de la fusion alcaline. L'efficacité de cette méthode d'extraction de la silice pouvait atteindre 46,62 % pour un rapport liquide-solide (1,5: 1) pendant 30 min et à 110 °C.

Vu et coll. [57] ont synthétisé un matériau MCM-41 à partir de cendre de charbon. Cette nouvelle approche a été appliquée pour l'adsorption d'ions des métaux lourds à partir d'une solution aqueuse. Les cendres volantes de charbon en tant que source de silice bon marché peuvent être utilisées pour la synthèse des matériaux mésopores. Coutino et coll. [58] utilisent des boues acides produites lors de l'extraction d'aluminium de la kaolinite pour synthétiser la composition mobile de la matière. Un matériau du type 41 (MCM-41) est proposé dans ce travail. La boue acide a été mise en contact avec du NaOH à 550 °C pour libérer le silice et l'aluminium, puis le matériau fondu obtenu a été mélangé au bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) suivi d'un traitement hydrothermal tenant compte d'un plan

factoriel «2k» avec quatre facteurs expérimentaux (dose CTAB, temps de synthèse, température et rapport solide / liquide).

I. 5. 2. 2. Synthèse des nanomatériaux à partir des cosses des plants

La silice de cosse de riz a été utilisée pour la synthèse de RH-MCM-41. Grisdanurak et coll. [59] ont synthétisé le RH-MCM-41 à partir de silice de cosse de riz et de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme agent structurant. Le RH-MCM-41 obtenu avec divers temps de vieillissement possédait une surface spécifique élevée dans la région de 750 à 1100 m²/g et une distribution de taille de pores entre 2 à 4 nm. Nur et coll. [60] ont préparé des MCM-41 et MCM-48 à partir de silice de cosse de riz en utilisant deux tensioactifs CTAB et Trion x-100 (Tx-100) séparément. L'organisation des tensioactifs a été affectée par la concentration de NaOH. Le MCM-48 s'est formé lorsque la concentration de NaOH était inférieure à 1,5 M. Cependant, le MCM-41 a été obtenu lorsque la concentration de NaOH était supérieure à 1,5 M. Contrairement aux cendres volantes et de fond, la cosse de riz ne peut être utilisée que comme source de silice, ce qui limite les applications catalytiques de ses nanomatériaux faute d'absence des hétéroatomes qui constituent des sites catalytiques actifs. De ce fait, il est nécessaire d'augmenter ces sites actifs en ajoutant d'autres éléments tels que Al, Cu ... dans la structure ou en les dispersant en surface.

Nur et coll. [61] ont utilisé du poly(acide méthacrylique) (PMAA) et Al-MCM-41 issu de la silice de cendres de riz avec un rapport pondéral Si/Al = 20 comme deux supports pour l'encapsulation de fer(III)-5,10,15,20-tétra-(4-pyridyl)porphyrine (Fe-TPyP). Fe-TPyP-PMAA et Fe-TPyP-MCM-41 sont utilisés dans l'oxydation du benzène en phénol. Cependant, la sélectivité et la régénéralité de Fe-TPyP-MCM-41 sont meilleures et supérieures à celles de Fe-TPyP-PMAA. Poh et coll. [62] ont synthétisé le sulfure SO₄-Al-MCM-41 avec un rapport pondéral SiO₂/Al₂O₃=15 à partir de cendres de riz via l'imprégnation d'acide sulfurique sur la surface de H-Al-MCM-41. Le SO₄-Al-MCM-41 est utilisé comme acide de Brønsted solide. Le SO₄-Al-MCM-41 s'est révélé actif pour la débenzylation de la réaction biphenyle. Chumee et coll. [8] ont synthétisé RH-MCM-41 en utilisant de la silice à partir de cosse de riz et de NaAlO₂ pour augmenter l'acidité ils ont ajouté de l'Al avec la méthode de greffage. L'incorporation d'Al avec un rapport Si/Al de 75 et 25 dans la charpente du RH-MCM-41 a diminué la surface spécifique des nanomatériaux de 741 m²/g et 746 m²/g respectivement par rapport au parent RH-MCM-41 dont la surface spécifique est autour de 1231 m²/g.

Ketcome et coll. [63] ont préparé le MCM-41 à partir de la cosse de riz (RH-MCM-41) et l'ont modifié par silylation avec du triméthylchlorosilane (TMCS), du diméthyl-dichlorosilane (DMCS) et du phényl-trichlorosilane (PTCS) séparément pour améliorer leurs propriétés de surface. La technique de silylation consiste à fonctionnaliser un groupement hydrophile tel que le silanol par des groupes silanes. Le RH-MCM-41 fonctionnalisé a montré une hydrophobicité plus élevée que le RH-MCM-41 parent ; par conséquent, le RH-MCM-41 fonctionnalisé est un matériau favorable pour l'adsorption et les applications catalytiques. Bhagiyalakshmi et coll. [64] ont synthétisé le MCM-41, le MCM-48 et le SBA-15 mésoporeux en utilisant la cendre de riz (RHA) comme source de silice. Les groupements hydroxyles –OH ont ensuite été greffés avec du chlorhydrate de 3-chloropropylamine (3-CPA) pour être utilisés dans la chimisorption du CO₂. Ils ont constaté que SBA-15/CPA montre un maximum d'adsorption de CO₂ autour de 1,7 mmol/g à 25°C, en raison de son degré élevé de Si–OH par rapport aux MCM-41 et MCM-48 où l'adsorption de CO₂ était de 1,5 mmol/g, 1,1 mmol/g respectivement. Jullaphan et coll. [65] ont synthétisé un SBA-3 en phase mixte comme dans les silices mésoporeuses bimodales SBA- 5 (BMS) à partir de cendres de cosse de riz. Ils pensaient que les petits pores peuvent favoriser une interaction entre les groupes hydroxyles qui existent dans les pores et que la mobilité des molécules adsorbées sera ralentie ; tandis que les grands pores offrent une mobilité libre aux molécules adsorbées.

Zainalabidin et coll. [66] ont synthétisé un MCM-41 à partir de cendre de cosse de riz pour être ensuite utilisé dans l'immobilisation de lipase, ces matériaux mésoporeux sont favorables à l'immobilisation enzymatique en raison de leurs propriétés uniques de grande surface, d'un système de pores uniformes et de surfaces fonctionnalisées. L'immobilisation sur ces matériaux améliore la stabilité, l'activité et la résistance des enzymes aux conditions environnementales difficiles telles que la température et le pH. Fatimah et coll. [67] ont préparé le TiO₂/MCM-41 à partir de déchets agricoles de cendres de riz et de l'isopropoxyde de titane. Le TiO₂/MCM-41 était appliqué comme photo-catalyseur dans la dégradation du colorant. La préparation s'est déroulée en deux étapes principales ; préparation du MCM-41 et immobilisation de titane sur MCM-41. Raoui et coll. [68] ont synthétisé avec succès par l'utilisation de cosse du blé (SB) comme précurseur de silice pour préparer des matériaux poreux mesostructurés par la technique sol-gel. Boudinar et coll. [69] ont adopté une nouvelle stratégie basant sur la solidification/stabilisation procédée (S/S) des métaux lourds issus des boues. Le nouveau procédé de fusion alcaline appliqué aux boues résiduaires et à la bentonite brute permet une récupération sélectivement des métaux lourds, la silice et l'aluminium.

L'efficacité du nouveau procédé adopté dans la sélectivité et le rendement de la récupération des métaux sont comparées au procédé de lixiviation acide. Ils ont noté que le processus de lixiviation acide favorise l'extraction du fer, du zinc et du cuivre respectivement, tandis que le processus de fusion alcaline conduit à une extraction sélective au profit du zinc. Ils ont constaté par ailleurs que le rapport massique Si/Zn dépend de la durée de la fusion alcaline. Les propriétés structurales et texturales du MCM-41 synthétisé dépendent du rapport massique Si/Zn et les nanomatériaux synthétisés à partir des surnageant (sup I) et (sup II) sont hautement ordonnés avec des tailles de pores uniformes autour de 3,8 nm et 3,9 nm, des volumes de pores 0,7 cm³/g et 0,6 cm³/g et des surfaces spécifiques élevées jusqu'à 1100 m²/g et 980 m²/g respectivement. Aucune phase cristalline telle que ZnO, Zn₂SiO₄, et ZnAl₂O₄ n'ont été observées.

Costa et coll. [70] ont utilisé la cendre de cosse de riz comme source alternative de silice pour la synthèse d'un matériau mésoporeux fonctionnalisé, qui a été utilisé pour éliminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Chun et coll. [71] ont synthétisé à partir de la cosse de riz une silice mésoporeuse ordonnée avec diverses structures de pores en fonction du co-structurants. Diverses silices mésoporeuses avec des structures de pores contrôlées entre 3 et 60 nm, de grandes surfaces (297-895 m²/g) et des volumes de pores (0,81-1,77 cm³/g) sont synthétisées avec succès à partir d'une solution de silicate de sodium, qui a été fabriquée à partir de silice de haute pureté (99,8%) extraite de la cosse de riz.

I. 5. 2. 3. Synthèse des nanomatériaux à partir des sources naturelles

De nombreux travaux sont basés sur l'utilisation des sources naturelles à la place des réactifs de laboratoire. En effet, ces divers travaux se concentrent sur l'utilisation des minerais naturels comme précurseurs de silice et d'aluminium pour la synthèse de mésoporeux. Zhu et coll. [72] ont été les premiers qui ont étudié l'association entre les argiles piliers et le bromure d'ammonium quaternaire [CH₃(CH₂)_{n-1}N(CH₃)₃Br]. Récemment, Liu et coll. [73] ont utilisé NaY et le kaolin comme matériaux de départ pour la synthèse de composites Kaolin/NaY/MCM-41 présentant une bonne stabilité hydrothermale. Kang et coll. [74] ont rapporté la synthèse de Al-MCM-41 en utilisant du silicate de sodium seulement comme source de Si et du métakaolin comme source d'Al. Sanhueza et coll. [75] ont rapporté l'utilisation de la diatomite et de la pumicite pour la synthèse de matériaux mésoporeux MCM-41. Dans le cas de la diatomite, NaAlO₂ a été ajouté pour l'ajustement du rapport pondéral Si/Al. Ainsi, Wu et coll. [76] ont utilisé la microcline comme précurseur du silice et de l'aluminium dans la synthèse des matériaux mésoporeux et la zéolite 13X comme germe pour la structure cristalline

sur les parois mésoporeuses. Adjdir et coll. [77] ont récemment rapporté pour la première fois la synthèse de Al-MCM-41 en utilisant du Volclay à la fois comme source d'aluminium et de silice. Ils ont adopté le procédé de la fusion alcaline et le traitement à l'eau de l'argile fondue. Dans un autre travail, Adjdir et coll. [78] ont utilisé le sédiment fondu NaOH-Volclay du premier traitement de l'eau en tant que précurseur de silice et d'aluminium dans la synthèse des matériaux Al-MCM-41. Yang et coll. [79] ont utilisé la bentonite comme source de silice et d'aluminium pour la synthèse des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 en adoptant la fusion alcaline pour extraire le silice et l'aluminium. Dans un autre travail antérieur, Yang et coll. [80] ont utilisé un minéral d'argile attapulgite naturelle contenant de l'aluminium et de la silice afin de synthétiser d'Al-MCM-41. Ali-dahmane et coll. [81] ont rapporté l'effet du contenu de la phase minérale de la bentonite algérienne sur les propriétés structurales de l'Al-MCM-41. Adjdir et coll. [82] ont étudié l'effet d'itération d'eau sur l'amélioration de l'efficacité de l'extraction du silice et de l'aluminium du Volclay par un deuxième traitement d'itération d'eau pour la synthèse des nanomatériaux du type MCM-41. Ces travaux visent à réduire les prix d'une large gamme des nanomatériaux inaccessibles dans l'industrie en utilisant des sources naturelles comme précurseurs de silice et d'aluminium. Dans un travail précédent [77], le silice et l'aluminium ont été extraits du Volclay après avoir appliqué le procédé de fusion alcaline à 550 °C, et un traitement à l'eau de cette argile fondue en adoptant un rapport pondéral (1: 4, masse de fusion: H₂O) pour synthétiser Al-MCM-41. Dans cette étude, le rapport pondéral masse de fusion : H₂O a été augmenté à (1: 8) pour synthétiser un MCM-41 hautement structuré dans les mêmes conditions de synthèse. Li et coll. [83] ont rapporté pour la première fois la synthèse directe d'une zéolithe ZSM-5 en utilisant une argile naturelle attapulgite (ATP), comme source de Si/Al bon marché grâce à une méthode de transformation induite par la vapeur (VIT), dans lequel la vapeur se diffuse dans l'ATP et interagit avec la structure. La zéolithe synthétisée atteinte rendement de 96%. La zéolithe résultante présente une cristallinité et une porosité bien définie, qui sont comparables à l'homologue synthétisé à partir de sources chimiques Si/Al traditionnels. Chen et coll. [84] rapportent la synthèse de silice mésoporeuse hexagonale et ordonnée contenant de l'aluminium (Al-MCM-41) à partir de minéral de perlite naturelle sans ajout de réactifs de silice ou d'aluminium. Un processus de prétraitement impliquant une lixiviation acide, une lixiviation alcaline et un traitement des résines échangeuses de cations fortement acides étaient essentiels pour obtenir des sources de silice et d'aluminium à partir de minéraux naturels de perlite.

Sahel et coll. [85] ont synthétisé des nanomatériaux mésoporeux hautement ordonnés Al-MCM-41 et Al-SBA-15 à partir de bentonite en tant que catalyseurs efficaces pour la

production de biodiesel MELA et EELA, L'activité catalytique des nanomatériaux Al-MCM-41 et Al-SBA-15 a été évaluée dans la réaction d'estérification de l'acide laurique avec le méthanol et l'éthanol. La conversion avec une concentration de 7% en catalyseur était de 82% pour Al-MCM-41 et de 70% pour Al-SBA-15. Tous les catalyseurs ont montré une activité élevée pour la production de biodiesel. Ces résultats suggèrent que la bentonite algérienne est une source économique de silice et d'aluminium pour la synthèse des catalyseurs actifs et peu coûteux pour la production de biodiesel. Boldrini et coll. [86] ont utilisé des sédiments naturels comme source inorganique alternative et verte pour synthétiser un matériau structuré du type Al-MCM-41 par un processus hydrothermal. Ce sédiment contient un mélange des minéraux argileux (montmorillonite et illite) et des minéraux (quartz et feldspath) fournissant une grande teneur en SiO_2 (~64%) et Al_2O_3 (~15%) qui a été efficacement extrait par fusion alcaline.

Bouchikhi et coll. [87] ont synthétisé pour la première fois des nanomatériaux mésoporeux du type MCM-41 à partir des déchets de verre usagé utilisé comme source de silice et d'aluminium. Les hybrides MCM-41 mésoporeux ont été obtenus par l'imprégnation de l'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate sur des pores de MCM-41 sous différents rapports de masse (5, 10, 15, 20 et 25%). les hybrides MCM-41-Sox ont été utilisés dans l'adsorption des métaux lourds. Ces derniers avec les métaux lourds absorbés ont également été utilisés dans des activités antibactériennes et antifongiques. Les résultats obtenus par l'application d'hybrides MCM-41-Sox Cu, Fe et Cu/Fe en tant qu'inhibiteurs antibactériens et antifongiques semblaient être des matériaux très prometteurs dans le domaine de l'adsorption et dans les applications antimicrobiens.

I. 6. LES TENSIOACTIFS

I. 6. 1. Généralités

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules synthétiques ou naturelles possédant une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) liée à un groupement à caractère hydrophile (appelée tête polaire) comme illustrée sur la figure I. 5. Ces molécules constituées de deux parties d'affinité opposées sont dites amphiphiles.

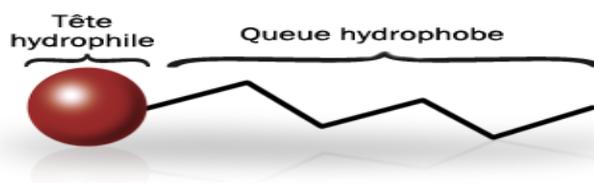


Fig. I. 5. Structure simplifiée d'un tensioactif.

I. 6. 2. Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles [88].

I. 6. 2. 1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure.

I. 6. 2. 2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement [89]. Les plus répandus sont les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques.

D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère des transformations pour obtenir un ammonium en passant par un amide et un nitrile. De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé.

I. 6. 2. 3. Les tensioactifs amphotères

Ils sont connus aussi sous le nom de tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

I. 6. 2. 4. Les tensioactifs non ioniques

Ils constituent la classe la plus récente de tensioactifs. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, d'un groupement polaire de type éther, alcool ou même amine [90].

I. 6. 3. Caractéristiques des tensioactifs

I. 6. 3. 1. La concentration micellaire critique CMC

C'est une caractéristique essentielle du tensioactif, elle dépend de sa nature chimique ainsi que de certains facteurs externes tels que la concentration en électrolytes et la température. Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 5^{-10} mol.L⁻¹) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹) [91, 92].

Prenons l'exemple des bromures d'alkyltriméthylammonium (C₁₉H₄₂BrN, C₁₆TMABr), qui sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux de la famille des M41S. Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules de

$C_{16}TMABr$ s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis, avec la coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant [93].

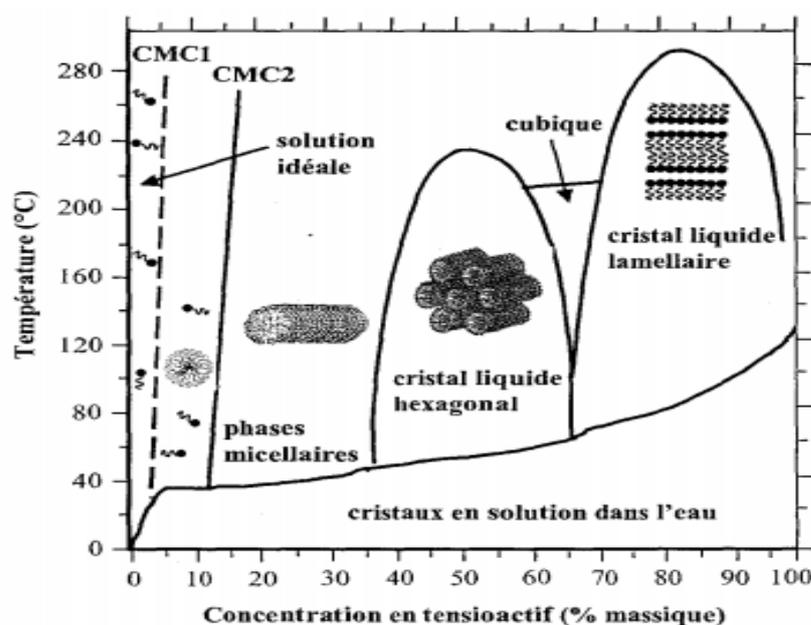


Fig. I. 6. Diagramme de phase du CTAB dans l'eau [94].

I. 6. 3. 2. La tension superficielle

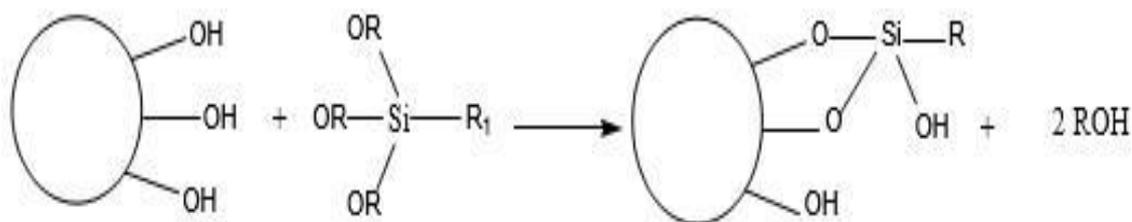
L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée est différent de celui des molécules qui se trouvent à l'intérieur du liquide ; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, ce qui entraîne leur soumission à des forces non équilibrées. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle.

I. 7. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de la modifier de manière à contrôler ses propriétés chimiques et physiques.

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

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



R= Me, Et

R1= Fonction organique

Fig. I. 7. Modification de la surface de la silice par fonctionnalisation à partir d'alkoxysilanes.

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

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

Il existe plusieurs types de modification de surface tels que le greffage ou l'incorporation aluminium [77], bore, cuivre. Il existe aussi l'échange par les métaux de transition pour effectuer les réactions d'oxydo-réduction [95, 96] ou bien la fonctionnalisation par des molécules organiques qui contiennent des sites acides ou des sites adsorbants (Figure I. 8).

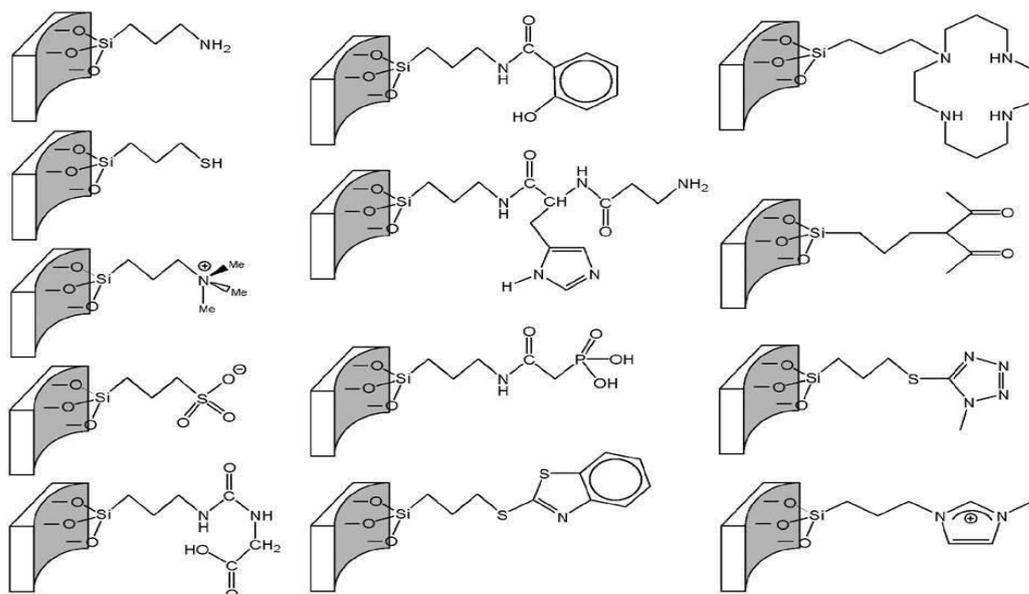


Fig. I. 8. Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques [97].

I. 8. Applications des matériaux mésoporeux synthétisés par la méthode conventionnelle

I. 8. 1. Généralités

Ces matériaux mésoporeux font l'objet d'un intérêt considérable de la part de la communauté scientifique et industrielle à cause de leur utilisation potentielle comme catalyseurs, inhibiteurs microbiens ou comme supports catalytiques. Parmi les applications des matériaux mésoporeux à base de silice sous forme de billes est la chromatographie. En effet, jusqu'à présent, les colonnes utilisées pour séparer les composés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) étaient constituées de silice mésoporeuse du type MCM-41. Cependant, ce type de support est particulièrement fragile lorsque la pression est élevée. L'utilisation de billes peut remédier à ce problème dans le cadre de l'électro-chromatographie capillaire, en améliorant l'efficacité de la séparation d'un facteur 5 à 10 par rapport à l'HPLC [98]. Une autre application qui prend un essor considérable est l'encapsulation de particules métalliques ou semi-conductrices.

I. 8. 2. Catalyse

De nombreux travaux sur la catalyse traitent des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi une grande variété de catalyseurs à base de matériaux mésoporeux a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (polymérisation, catalyse hétérogène, la séparation, réduction des NO_x ...).

I. 8. 2. 1. Catalyse acide

Des MCM-41 contenant de l'acide sulfonique préparés de deux façons différentes ont été testés comme catalyseurs acides pour l'estérification du glycérol par l'acide laurique [99], les matériaux avaient presque la même activité, donnant un rendement de mono-glycéride de 47% et de 53% après 24 h, respectivement. Dans les mêmes conditions, HMS-SO₃H préparé par l'intermédiaire de la co-condensation a donné un rendement de 52% après moins de 10 h, probablement en raison de sa structure plus ouverte.

L'estérification du glycérol avec les acides lauriques ou oléiques a été également effectuée par Clark et coll. [100] à l'aide de MCM-41 contenant des ligands d'acide méthylique et sulfonique. Les plus grands rendements de mono-glycéride ont été obtenus en présence de l'acide laurique comparé à l'acide oléique. En outre, l'activité catalytique s'est avérée dépendante de la densité extérieure des groupes méthyliques. Il a été aussi montré que les réactions d'hydroxylation-condensation [101] et les réactions de déshydratation de l'alcool [102] sont aussi catalysées par MCM-41 ou HMS fonctionnalisés par des groupes d'acides sulfoniques par l'intermédiaire de la silylation, ou de la co-condensation.

I. 8. 2. 2. Catalyse Basique

Des modifications après synthèse des matériaux mésoporeux menant à des catalyseurs basiques qui ont été réalisées par la silylation directe avec des espèces contenant des groupements fonctionnels amines [103, 104] ou par l'intermédiaire d'un procédé en deux étapes consistant en une silylation avec le chloroalkoxysilane suivi d'une réaction avec des amines secondaires libres, telles que la pipéridine [103, 105, 106] dans les deux cas, les groupes silanols qui n'ont pas réagi sont enlevés avec le hexaméthylidisilazane [103, 104].

L'activité catalytique des matériaux obtenus a été étudiée dans diverses réactions d'estérifications et de condensations de Knoevenagel. Par exemple, Van et coll. [103] ont obtenu un rendement (90%) dans l'estérification du glycidol avec MCM-41 modifié par des espèces dérivées de la pipéridine, suivi de l'élimination des groupes d'hydroxyle résiduels par le hexaméthylidisilazane comparé à un matériau non modifié de MCM-41. En utilisant des procédures semblables de synthèse et la même réaction, Cauvel et coll. [105] ont obtenu un rendement de (68%) pour la réaction de condensation de Knoevenagel. MCM-41 [107, 108] et HMS [109] ont été également employés dans la condensation de Knoevenagel de différents aldéhydes et cétones. L'activité de tels catalyseurs est prometteuse car les rendements obtenus ont varié entre 89% et 96%.

I. 8. 2. 3. Catalyseurs basiques hétérogènes

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

Dans certains cas, la réactivation de ces solides est possible, ce qui permet leur utilisation dans de nouveaux procédés de synthèse sans aucune perte d'activité, et dans ce domaine le plus utilisé c'est MCM-41 puisqu'elle possède plusieurs caractéristiques.

I. 9. Elimination des métaux lourds

Différents procédés sont appliqués en raison d'éliminer les ions des métaux lourds présents dans les solutions aqueuses telles que: échange ionique, précipitation, phytoextraction, ultrafiltration, osmose inverse, électrodialyse, adsorption, sédimentation, etc...[110].

Cependant, ses différents procédés présentent des inconvénients liés à leurs utilisations des solvants et nécessitent beaucoup de temps pour l'étape de séparation. Pour surmonter ces problèmes, l'utilisation de matériaux mésoporeux qui présentent de grandes caractéristiques telles que de grande taille de pores et d'énormes surfaces spécifiques semblent être les matériaux les plus appropriés pour l'adsorption. Le présent travail traite de l'utilisation de matériaux mésoporeux MCM-41 dans l'adsorption des ions cuivre et fer.

I. 9. 1. Adsorption

L'adsorption, distinguée de l'absorption qui est un processus de profondeur, est un phénomène physico-chimique au cours duquel il y a une fixation de molécules (liquide/solide) où des ions sur la surface d'un solide ou d'un gaz, d'où la notion du couple adsorbât/adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne créées par les fissures, cavités ou capillaires. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [111]. Les principales étapes de ce phénomène peuvent être récapitulées dans la figure ci-dessous (Figure I. 9).

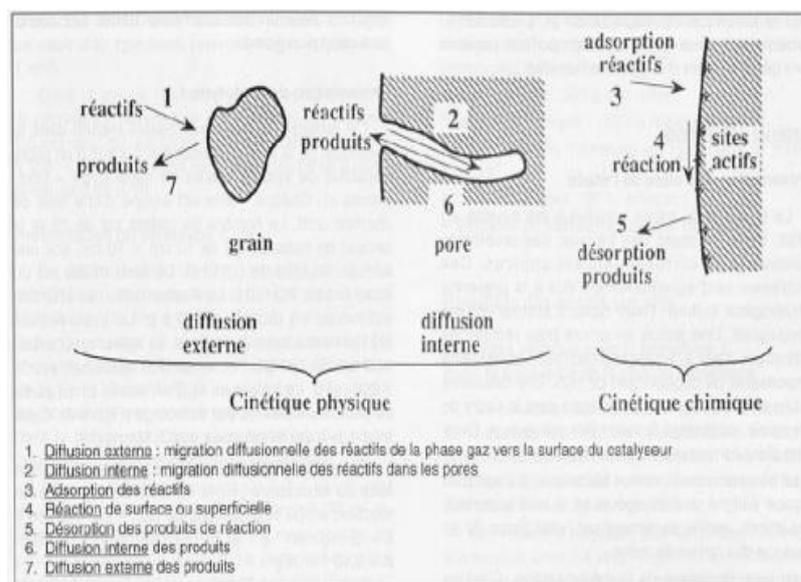


Fig. I. 9. Phénomène d'adsorption [112]

I. 9. 2. Adsorption par des matériaux mésoporeux

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

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

Généralement, les matériaux mésoporeux fonctionnalisés préparés par voie post-synthétique ou co-condensation ont été largement testés dans l'adsorption des polluants présentant une certaine toxicité, et notamment les métaux lourds. Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé quelques travaux cités dans la littérature concernant l'adsorption de certains ions de métaux lourds par des différents matériaux mésoporeux fonctionnalisés.

Tableau. I. 2. Différents travaux cités dans l'adsorption de quelques métaux lourds par des matériaux mésoporeux fonctionnalisés.

Auteurs	Adsorbant	Méthode de synthèse (conditions opératoires)	Ions métallique Adsorbé	Résultats obtenus
Fowler et coll. [113]	Silice-Amine «MCM-41-NH ₂ »	Post synthèse	Hg ²⁺	Meilleures capacités d'adsorption à pH = 3,5
Erdem et coll. [114]	Zéolite naturelle	/	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺	La quantité adsorbée de Co ²⁺ >Cu ²⁺ >Zn ²⁺ >Mn ²⁺
Wang et coll. [115]	«SBA-15-NH ₂ » «MCM-41-NH ₂ »	Poste synthèse	B ³⁺	La Q _{ads} SBA-15= 2Q _{ads} MCM-41
Quintanilla et coll. [116]	Silice-Thiol « MCM-41-SH »	Poste synthèse, Co-condensation	Zn ²⁺	Q _{ads} (poste synthèse)>Q _{ads} (co-condensation)
Heidari et coll. [117]	Silice-Amine «MCM-41- NH ₂ »	Poste synthèse	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ et Pb ²⁺	Meilleures capacités d'adsorption à pH = 5
Bouchikhi et coll. [87]	«MCM-41-Sox»	Co-condensation	Cu ²⁺ , Fe ²⁺	Meilleures capacités d'adsorption à pH = 4

I. 9. 3. Mode d'adsorption

Selon la nature des forces attractives, l'énergie et la liaison mise en jeu, nous pouvons distinguer une adsorption physique (physisorption) et une adsorption chimique (chimisorption) [111].

I. 9. 4. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Le tableau I. 3 représente la différence entre la physisorption et la chimisorption, en comparant leurs paramètres caractéristiques [111].

Tableau. I. 3. Les paramètres caractéristiques des types d'adsorption

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	> 10 kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I. 9. 4. 1. L'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption

Plusieurs paramètres opératoires tels que : la concentration initial du métal, la température, le temps de contact et aussi la masse de l'adsorbant influent directement sur la capacité d'adsorption. Dans toute étude d'adsorption, le pH est un paramètre très important du fait qu'il peut modifier à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. De plus, les propriétés texturales de l'adsorbant telles que la surface spécifique et le volume poreux doivent être prises en considération [118, 119]. Ce qui suggère que le choix d'adsorbant est très important.

I. 9. 4. 2. Types d'adsorbants

Les solides, agissant comme adsorbants, sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont ; soit de natures organiques (végétales ou animales), soit de nature minérale. Ils sont employés tels qu'ils sont ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité. Dans le traitement des eaux, il existe plusieurs types d'adsorbants tels que: le charbon actif, le gel de silice, les zéolithes et les oxydes métalliques [120].

I. 9. 5. Métaux lourds

Généralement, les métaux lourds sont définis comme tout métal possède un numéro atomique supérieur à 11 ($Z > 11$).

Ces derniers possèdent une bonne conductivité thermique et électrique et ils sont fortement électropositifs. Les métaux lourds sont connus comme des polluants dangereux pour

l'environnement à une certaine concentration assez faible (0,01 % de la matière sèche) [121] avec des effets toxiques sur les organismes vivants. Dans notre étude, on s'intéresse au cuivre et au fer. Le cuivre est employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, transformateurs ...), dans la plomberie et dans les équipements industriels; ainsi dans les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion [122]. Il est aussi utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages. Ce métal provoque une toxicité aiguë essentiellement le fait d'inhalation accidentelle qui se manifeste par une irritation des voies respiratoires, de la fièvre, des maux de tête et des douleurs musculaires [123]. Le fer est aussi largement utilisé dans la technologie et l'industrie généralement sous forme d'acier [124], il est utilisé en pharmacie autant que médicament dans les cas de carences en fer (dites « carence martiale ») pouvant provoquer une asthénie, voire une anémie ferriprive. Il peut être donné par voie orale ou en injection. En chimie il est utilisé comme catalyseur (procédés d'oxydation avancée) traitement des eaux usées (coagulation /floculation). Les symptômes de l'intoxication provoquée par le Fer, apparaissent en plusieurs stades et commencent par des vomissements, une diarrhée et des douleurs abdominales.

I. 9. 6. Isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solides/liquides sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbé à une température donnée. La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules (adsorbât) adsorbées à l'équilibre s'exprime en nombre de moles ou en masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbât en solution aqueuse et un adsorbant. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e , q_e). Ces données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur allure [125].

Parmi un grand nombre de modèles, les isothermes de Langmuir et de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des

matériaux et la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbât [126-129]. La première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et la deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux [127]. Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide. Ce sont les équations de Temkin et coll. [130], Hill et coll. [131] et Elovich et al [132]. Elles sont linéarisables et permettent la détermination de deux paramètres: la constante d'équilibre adsorbant-adsorbât et l'énergie d'adsorption [127]. Le modèle de Temkin est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption adsorbant-adsorbât [127, 129, 133]. Des modèles encore plus récents de Kiselev et Dubinin–Radushkevich sont utilisés pour la détermination de constante de formation de complexes entre molécules adsorbées et surface solide [128, 129].

Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

I. 9. 6. 1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [134].

- ✓ Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- ✓ Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- ✓ L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique.

Elle s'exprime par Eq 1 :

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0 \cdot Ce}{1 + bCe} \quad \text{Eq (1)}$$

Ou sous sa forme linéaire Eq 2 :

$$\frac{Ce}{x/m} = \frac{1}{b \cdot (x/m)_0} + \frac{Ce}{(x/m)_0} \quad \text{Eq (2)}$$

Avec ;

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L)

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

(x/m)₀ : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre «*R_L*» défini par Weber et coll. [135] et repris par Ôzcan et coll. [136].

$$R_L = 1/(1 + b \cdot C_0)$$

Eq (3)

Ce modèle peut être présenté par cinq types d'isothermes, expriment les divers modes de fixation du soluté sur le solide [134] :

- **Type S1 et S2** : Indiquent une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L** : Indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- **Type H** : Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

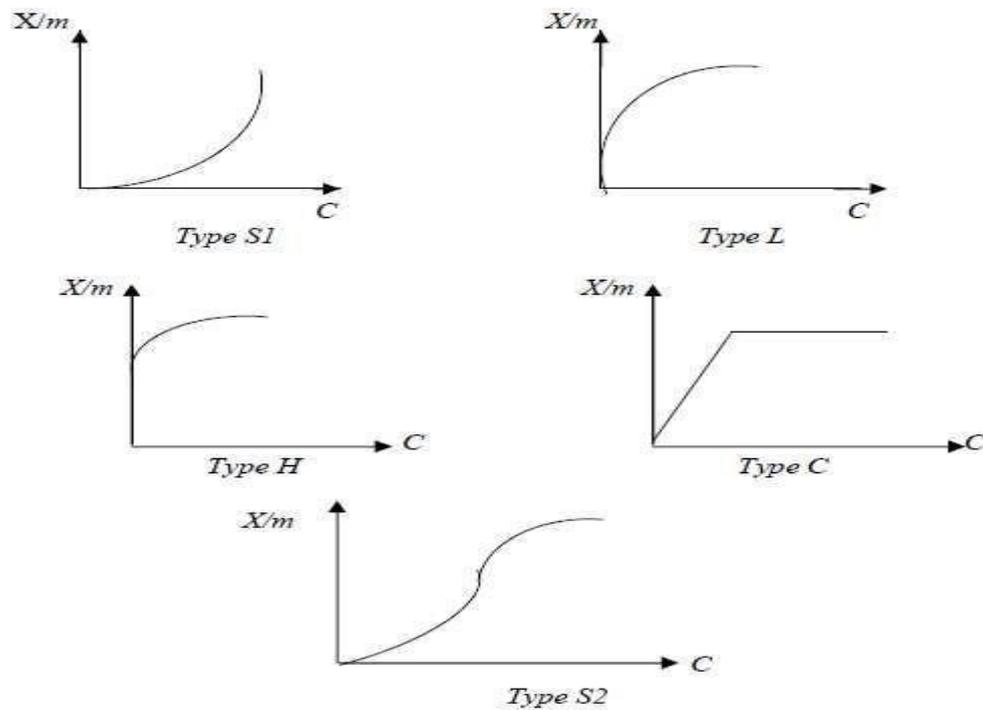


Figure. I. 10. Différents types d'isothermes [134]

I. 9. 6. 2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption ; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts structuraux dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes :

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation Eq 4 :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad \text{Eq (4)}$$

En dérivant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient Eq 5 :

$$\Gamma = K' \cdot \left(\frac{C_e}{RT}\right) \cdot \alpha C_e^{(1/n)-1} \quad \text{Eq (5)}$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors Eq 6 :

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq (6)}$$

Où :

- σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface) ;
- Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface ;
- x : nombre de grammes de substances adsorbées ;
- m : nombre de grammes de substances adsorbants ;
- (x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g) ;
- C_e : concentration à l'équilibre en mg/L ;
- K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminée expérimentalement.

L'équation peut être linéarisée comme suit Eq 7 :

$$\ln q_e = \ln q K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad \text{Eq (7)}$$

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés. « n » a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de 2.

I. 9. 7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [137].

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [138]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit :

I. 9. 7. 1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad \text{Eq (8)}$$

Avec

- k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}] ;
 qt et q_e : les capacités d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (8) donne Eq 9 :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Eq (9)}$$

I. 9. 7. 2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante Eq 10 :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad \text{Eq (10)}$$

Avec ;

- K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] ;
 qt et q_e : les capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant]) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (10) donne :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq (11)}$$

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus

- ✓ Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;

- ✓ Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant ;
- ✓ La réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

I. 10. Applications antibactérienne

Durant ces dernières années, la synthèse des matériaux avec une activité antibactérienne a apporté un grand intérêt pour des chercheurs en raison du souci mondial concernant la santé publique [139]. Le développement et l'amélioration des matériaux mésoporeux à base de déchets de source naturelle avec la capacité d'inhiber la croissance microbienne ont été d'un grand intérêt dans les domaines biologiques et technologiques [87]. Plusieurs travaux ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent d'importants avantages par rapport aux agents organiques [140].

I. 10. 1. Généralités sur les bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes. Ce sont les êtres vivants les plus vieux et les plus abondants sur la Terre. On peut les trouver dans l'eau, dans l'air, et notamment dans les sols. Ils existent sous deux formes : une forme allongée dite bacille ou une forme ronde dite cocci. Les cellules bactériennes sont entourées par une paroi. Cette paroi cellulaire représente une caractéristique très importante qui permet de diviser les bactéries en deux groupes, en se basant sur la différence de la structure et de la composition moléculaire de cette paroi, grâce à la coloration de Gram (Figure I. 11). On distingue :

- **Les bactéries à Gram (+)** : leur paroi sont composées essentiellement d'un peptidoglycane épais (ou muréine). Elle est traversée par des acides téichoïques et lipotéichoïques. (ex : *Staphylococcus aureus*)
- **Les bactéries à Gram (-)** : leur paroi possède un peptidoglycane fin localisé au-dessous d'une bicouche lipidique surmontée par des lipopolysaccharides. (ex : *Escherichia coli*)

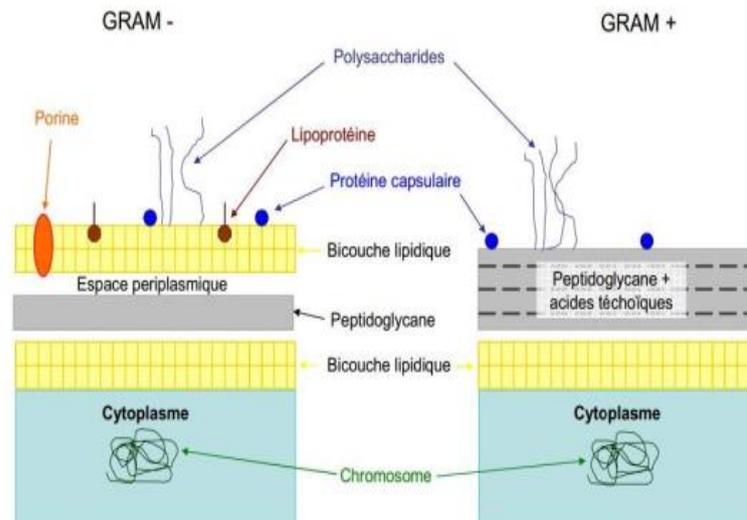


Fig. I. 11. Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif.

a) *Escherichia coli*

C'est une bactérie à Gram négatif, commensal du tube digestif de l'homme et de l'animal et qui appartient à la famille des Entérobactéries. Elle est de forme non sporulée, de type aérobie facultative et généralement mobile grâce aux flagelles. Sa longueur varie de 2 à 6 μm alors que sa largeur est de 1,1 à 1,5 μm . *E. coli* représente la bactérie la plus impliquée dans les infections aiguës de l'appareil urinaire, elle provoque également les diarrhées d'été, diarrhée infantile et les intoxications alimentaires [141].

b) *Staphylococcus aureus*

Ce sont des cocci Gram positif appartenant à la famille des Micrococcaceæ avec un diamètre de 0,5 à 1,5 μm , de forme non sporulée qui tendent à se grouper en paires et en petites chaînes et habituellement non capsulée ou possédant des capsules limitées. Elles sont anaérobies facultatives. *Staphylococcus aureus* représente l'agent commun des infections postopératoires de blessures, endocardite aiguë et intoxication alimentaire [142].

c) *Pseudomonas aeruginosa*

Ce sont des bacilles Gram négatif, de forme non sporulée, elles sont aérobies et mobiles grâce à la présence de 1 à 2 flagelles. Ces bactéries synthétisent deux principaux types de pigments pyocyanine : bleue phénazine, pyoverdine : jaune vert. Il s'agit de bactéries résistantes à plusieurs antibiotiques [143]. *Pseudomonas aeruginosa* est responsable de 16% des cas de pneumonie nosocomiale, 12% des infections urinaires et 8% des infections suites aux blessures chirurgicales [144].

d) Candida albicans

Actuellement, le genre *Candida* comprend 81 espèces de champignons levuriformes. *Candida albicans* est le plus souvent à l'origine de la plupart des manifestations pathologiques chez l'homme. On la rencontre habituellement, à l'état saprophytique, dans le tube digestif de l'homme et, par contiguïté, elle peut être retrouvée au niveau de la muqueuse vulvo-vaginale, ou de la bouche. Mais on ne retrouve qu'exceptionnellement *Candida albicans* au niveau de la peau. Cette espèce est responsable de plus de 80% des infections connues sous le terme de candidose, comme les infections superficielles cutanées et superficielles muco-cutanées [145].

I. 10. 2. Les matériaux antibactériens composites

Les matériaux antibactériens se divisent en deux grandes catégories ; les matériaux composites antibactériens inorganiques-inorganiques et les matériaux composites antibactériens organiques-inorganiques.

La plupart des matériaux composites antibactériens inorganiques-inorganiques utilisent des cations inorganiques possédant une activité antibactérienne potentielle connue telle que les métaux lourds du type Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} [146].

Les matériaux antibactériens composites organiques-inorganiques utilisent des cations ou des molécules organiques, antibiotiques (pouvant générer une activité antibactérienne).

I. 10. 3. Mode d'action biologique

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles.

Le reflet des interactions matériaux antibactériens-bactéries, nous permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui peuvent influencer sur l'action des matériaux antibactérienne sont [147] ;

- ✓ Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- ✓ Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- ✓ Le temps de contact agent antibactérien-bactérie
- ✓ La concentration de l'agent antibactérien
- ✓ Les conditions physico-chimiques du milieu
- ✓ Le nombre et l'état des bactéries

I. 11. 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 dicarbone 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 tétraéthyl 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 [148].

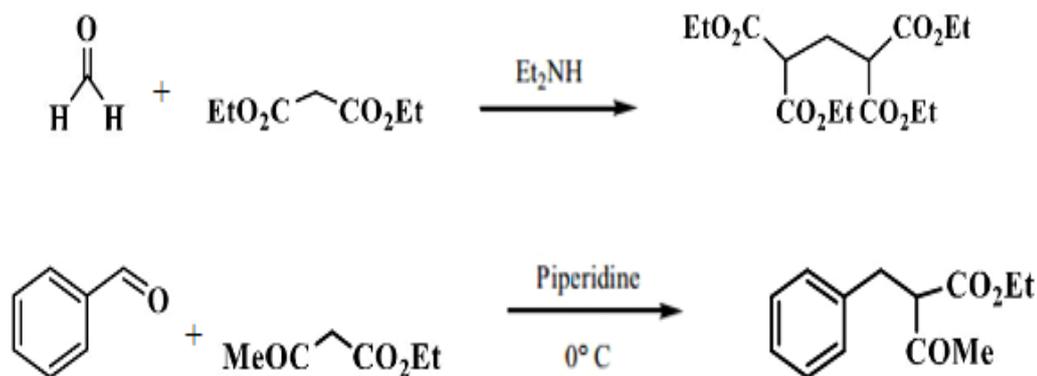


Fig. I. 12. Exemple de la réaction de condensation de Knoevenagel.

I. 11. 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) [149-152]. 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 [149, 153]. 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 [148, 153].

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 [149].

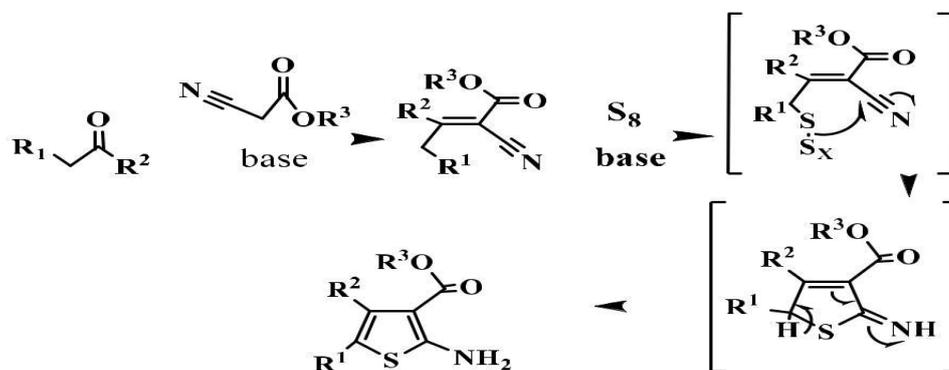


Fig. I. 13. Mécanisme de la réaction de Gewald.

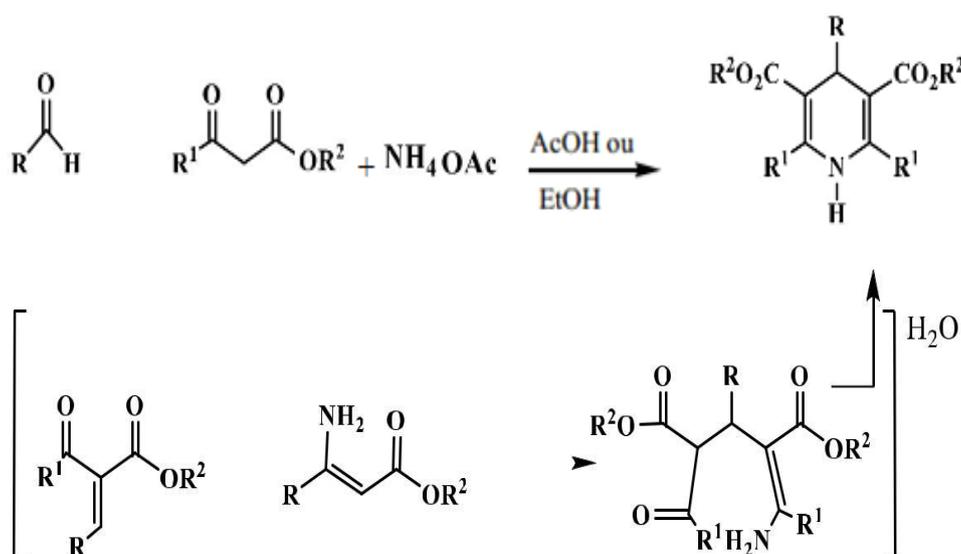


Fig. I. 14. Synthèse de Hantzsch pyridine.

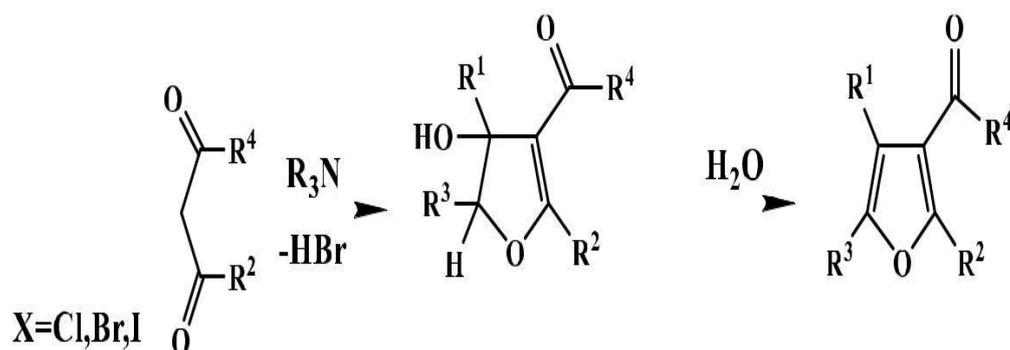


Fig. I. 15. Synthèse de Feist-Benary.

La réaction de Knoevenagel est employée comme étape principale dans la synthèse de la lumefantrine, une drogue anti malarique (un composant de Coartem) [154].

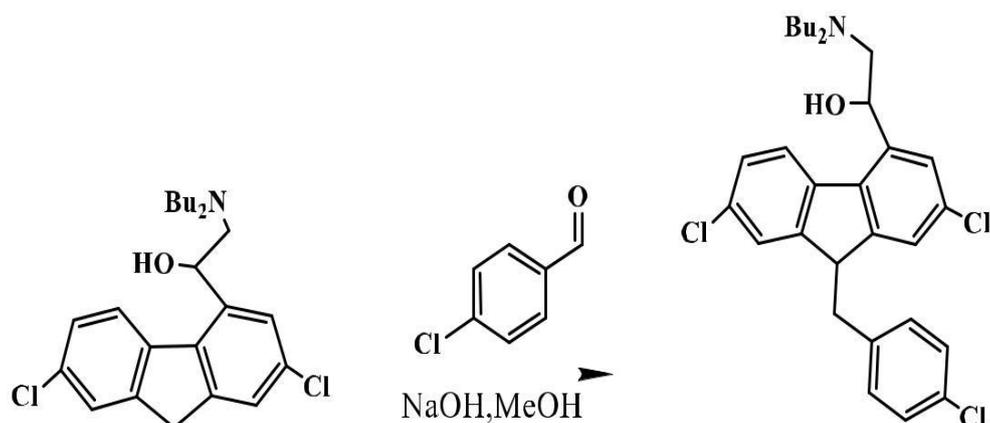


Fig. I. 16. Synthèse de drogue anti malarique par la condensation de Knoevenagel.

I. 11. 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 [155]. Il y a deux mécanismes pour la réaction de Knoevenagel.

Le premier est le mécanisme de Hann-Lapworth, proposé en 1904 qui 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 [151, 156].

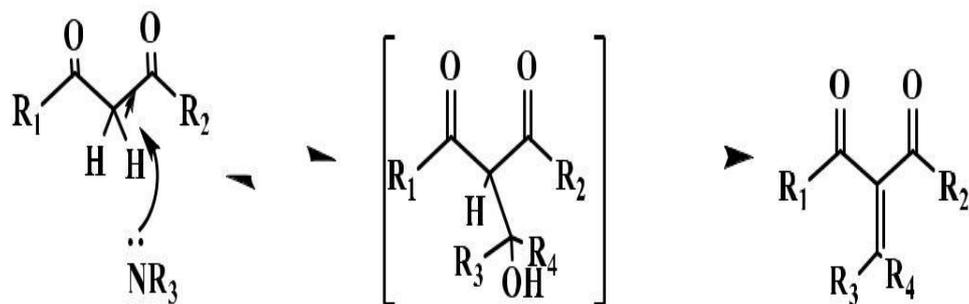


Fig. I. 17. Mécanisme général de la condensation de Knoevenagel (amines tertiaires).

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 dicarbonyle insaturé désiré ou les composés relatifs [157].

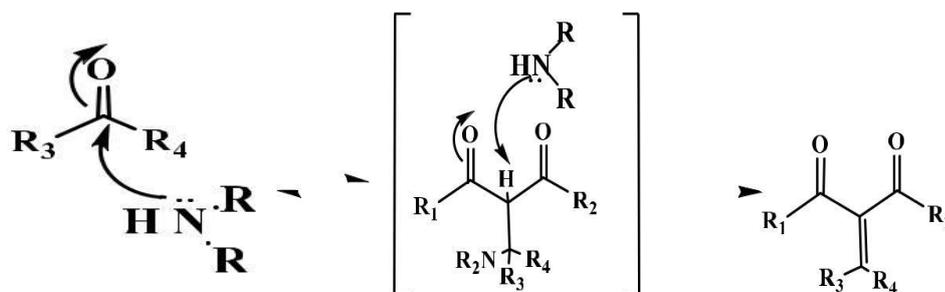


Fig. I. 18. Mécanisme général de la condensation de Knoevenagel (amines secondaires)

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

I. 12. Les hydroxyquinoléines et ses dérivés ; intérêt et applications

I. 12. 1. Les hydroxyquinoléines et ses dérivés

De nos jours, l'avancement de la science repose essentiellement sur plusieurs activités de recherche. L'intérêt que présentent les molécules contenant des noyaux hétérocycliques.

Les hydroxyquinoléines sont des composés organiques hétérocycliques qui viennent de la quinoléine appartenant à la famille des alcaloïdes, ses dérivés présentent diverses applications et un intérêt en raison de leur activité chimique, biologique et pharmacologique [158, 159], de leur capacité de coordination comme agents chélatants en chimie analytique et de leur utilisation en tant que aussi agents d'extraction des métaux en radio-chimie [160, 161]. Les

hydroxyquinoléines et ses dérivés présentent une forte réactivité envers les éléments métalliques via la présence d'atomes d'oxygène, d'azote et des cycles carbonés [162].

I. 12. 2. Propriétés complexantes de 8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox)

En mode de complexation, un bon candidat est probablement occupé une place très importante la 8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox) de formule brute ($C_9H_7NO_4S$) utilisée dans ce travail comme un chélateur intercalé dans les mésopores de MCM-41.

les valeurs des pK_a de la molécule 8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox) ont été déterminées par les méthodes spectroscopiques dans des solutions aqueuses à 25 °C dont la constante d'équilibre de la forme cationique est $PK_1 = 3,84$ (NH^+/N base faible) LH_2^+ et la forme anionique $PK_2 = 8,35$ ($-OH/O^-$ acide faible) L^- [162].

Pour un pH neutre, la forme prédominante est donc la forme LH qui pourrait coexister avec la forme tautomère. Par conséquent, à $pH \leq 3,84$ la molécule Sox se trouve sous la forme protonée, et pour un $pH \geq 8,35$ sous la forme déprotégée (Figure. I. 19).

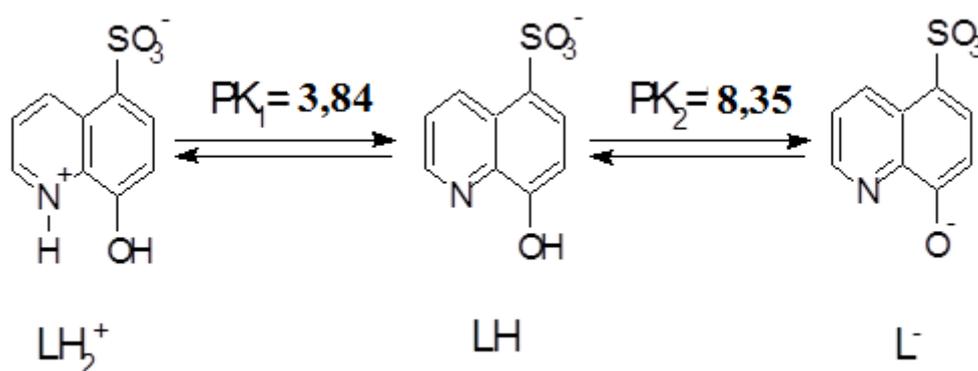


Fig. I. 19. Les formes de dissociation de la 8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox) [162].

I. 13. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une revue bibliographique sur les nombreux matériaux mésoporeux et en particulier MCM-41 et SBA-15 avec leurs différentes méthodes de synthèses conventionnelles et non conventionnelles, la fonctionnalisation de leurs surfaces ainsi que leurs utilisations potentielles comme catalyseurs, inhibiteurs microbiens ou comme supports catalytiques.

Ce chapitre est consacré à une présentation complète sur les différentes classes des matériaux poreux concernant leurs propriétés structurales et texturales. Une étude chronologique complète sur l'utilisation des déchets de combustion et des sources naturelles comme précurseurs de la silice et de l'aluminium pour la synthèse des nanomatériaux.

Différentes applications de ces nanomatériaux étaient présentées tel que l'adsorption des métaux lourds, inhibiteur antimicrobien et catalyseur dans une réaction de condensation de Knoevenagel.

Références du chapitre I

- [1] J. N. Armor, "Environmental catalysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 1, pp. 221-256, 1992.
- [2] M. Iwamoto and H. Yahiro, "Novel catalytic decomposition and reduction of NO," *Catalysis today*, vol. 22, pp. 5-18, 1994.
- [3] S. Mann, "Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry," *Nature*, vol. 365, p. 499, 1993.
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, pp. 988-992, 1990.
- [5] J. S. Beck, J. Vartuli, W. J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. H. Olson, E. Sheppard, and S. McCullen, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [6] C. Kresge, M. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, p. 710, 1992.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.
- [8] J. Chumee, N. Grisdanurak, A. Neramittagapong, and J. Wittayakun, "Characterization of platinum–iron catalysts supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation," *Science and technology of advanced materials*, vol. 10, p. 015006, 2009.
- [9] K. F. Lam, X. Chen, G. McKay, and K. L. Yeung, "Anion effect on Cu²⁺ adsorption on NH₂-MCM-41," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 9376-9383, 2008.
- [10] G. Szalontai, "1H NMR linewidths of small organic guest molecules physisorbed on different mesoporous silicas," *Journal of Molecular Structure*, p. 127646, 2019.
- [11] E. Dündar-Tekkaya and Y. Yürüm, "Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 9789-9795, 2016.

- [12] T. Azaïs, C. Tourné-Péteilh, F. Aussenac, N. Baccile, C. Coelho, J.-M. Devoisselle, and F. Babonneau, "Solid-state NMR study of ibuprofen confined in MCM-41 material," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 6382-6390, 2006.
- [13] L. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, pp. 381-394, 2001.
- [14] J. W. McBain, *The sorption of gases and vapours by solids* vol. 4: G. Routledge & sons, Limited, 1932.
- [15] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, pp. 1146-1147, 1982.
- [16] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, pp. 6092-6093, 1984.
- [17] M. E. Davis and R. F. Lobo, "Zeolite and molecular sieve synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 4, pp. 756-768, 1992.
- [18] G. A. Ozin, "Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions," *Advanced Materials*, vol. 4, pp. 612-649, 1992.
- [19] R. M. Dessau, J. L. Schlenker, and J. B. Higgins, "Framework topology of AIPO4-8: The first 14-ring molecular sieve," *Zeolites*, vol. 10, pp. 522-524, 1990.
- [20] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, pp. 317-321, 1994.
- [21] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, and G. Stucky, "Chem," *Mater.*, vol. 6, pp. 1176-1191, 1994.
- [22] Q. Huo, "D, I. Margolese, G. D, Stucky," *Chem. Mater*, vol. 8, p. 50, 1996.
- [23] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *Science*, vol. 267, pp. 865-867, 1995.
- [24] S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, "Mesoporous alumina molecular sieves," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, pp. 1102-1105, 1996.

- [25] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [26] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [27] M. Estermann, L. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, "A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening," *nature*, vol. 352, pp. 320-323, 1991.
- [28] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, and A. M. Chippindale, "Structure of an Unusual Aluminium Phosphate ($[Al_5P_6O_{24}H]^{2-2}[N(C_2H_5)_3H]^+ \cdot 2H_2O$) JDF-20 with Large Elliptical Apertures," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 102, pp. 204-208, 1993.
- [29] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, and C. Crowdert, "A molecular sieve with eighteen-membered rings," *nature*, vol. 331, pp. 698-699, 1988.
- [30] D. H. Olson, "Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, pp. 2758-2764, 1970.
- [31] R. Bialek, W. Meier, M. Davis, and M. Annen, "The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of AIPO 4-5," *Zeolites*, vol. 11, pp. 438-442, 1991.
- [32] C. Fyfe, H. Gies, G. Kokotailo, B. Marler, and D. Cox, "Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron x-ray powder diffraction," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 3718-3721, 1990.
- [33] J. Schlenker, W. Rohrbaugh, P. Chu, E. Valyocsik, and G. Kokotailo, "The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite," *Zeolites*, vol. 5, pp. 355-358, 1985.
- [34] H. Van Koningsveld, J. Jansen, and H. Van Bekkum, "The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5," *Zeolites*, vol. 10, pp. 235-242, 1990.
- [35] W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of zeolite structure types," *Zeolites*, vol. 12, pp. 1-195, 1992.
- [36] M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, and B. Cabane, "Growth of silica polymers in a lamellar mesophase," *Langmuir*, vol. 9, pp. 673-680, 1993.
- [37] J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, and J. Schlenker, "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of

- mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications," *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 2317-2326, 1994.
- [38] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3216-3251, 2006.
- [39] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, "Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, pp. 56-77, 1999.
- [40] J. Patarin, B. Lebeau, and R. Zana, "Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 7, pp. 107-115, 2002.
- [41] G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Göltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica," *Nature*, vol. 378, p. 366, 1995.
- [42] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, p. 317, 1994.
- [43] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, and M. F. Ottaviani, "Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance," *Journal of colloid and interface science*, vol. 201, pp. 105-117, 1998.
- [44] J. Vincent, "Effects of bursicon on cuticular properties in *Locusta migratoria migratorioides*," *Journal of Insect Physiology*, vol. 17, pp. 625-636, 1971.
- [45] F. Di Renzo, H. Cambon, and R. Dutartre, "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica," *Microporous Materials*, vol. 10, pp. 283-286, 1997.
- [46] C. E. Fowler, D. Khushalani, and S. Mann, "Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica," *Chemical Communications*, pp. 2028-2029, 2001.
- [47] S. Sadasivan, C. E. Fowler, D. Khushalani, and S. Mann, "Nucleation of MCM-41 Nanoparticles by Internal Reorganization of Disordered and Nematic-Like Silica–Surfactant Clusters," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, pp. 2151-2153, 2002.
- [48] H.-L. Chang, C.-M. Chun, I. A. Aksay, and W.-H. Shih, "Conversion of fly ash into mesoporous aluminosilicate," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 973-977, 1999.

- [49] P. Kumar, N. Mal, Y. Oumi, K. Yamana, and T. Sano, "Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, pp. 3285-3290, 2001.
- [50] K. Hui and C. Y. H. Chao, "Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH," *Journal of hazardous materials*, vol. 137, pp. 1135-1148, 2006.
- [51] M. Halina, S. Ramesh, M. A. Yarmo, and R. Kamarudin, "Non-hydrothermal synthesis of mesoporous materials using sodium silicate from coal fly ash," *Materials chemistry and physics*, vol. 101, pp. 344-351, 2007.
- [52] G. Chandrasekar and W.-S. Ahn, "Synthesis of cubic mesoporous silica and carbon using fly ash," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 354, pp. 4027-4030, 2008.
- [53] I. Majchrzak-Kuceba and W. Nowak, "Characterization of MCM-41 mesoporous materials derived from polish fly ashes," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 101, pp. 100-111, 2011.
- [54] I. R. Shaikh and A. A. Shaikh, "Utilization of wheat husk ash as silica source for the synthesis of MCM-41 type mesoporous silicates: a sustainable approach towards valorization of the agricultural waste stream," *Research Journal of Chemical Sciences* _____ ISSN, vol. 2231, p. 606X, 2013.
- [55] Z.-S. Liu, W.-K. Li, and C.-Y. Huang, "Synthesis of mesoporous silica materials from municipal solid waste incinerator bottom ash," *Waste management*, vol. 34, pp. 893-900, 2014.
- [56] F. Yan, J. Jiang, S. Tian, Z. Liu, J. Shi, K. Li, X. Chen, and Y. Xu, "A green and facile synthesis of ordered mesoporous nanosilica using coal fly ash," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 4654-4661, 2016.
- [57] D.-H. Vu, H.-B. Bui, X.-N. Bui, D. An-Nguyen, Q.-T. Le, N.-H. Do, and H. Nguyen, "A novel approach in adsorption of heavy metal ions from aqueous solution using synthesized MCM-41 from coal bottom ash," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-19, 2019.
- [58] E. Coutino-Gonzalez, J. Manriquez, I. Robles, and F. Espejel-Ayala, "Synthesis of MCM-41 material from acid mud generated in the aluminum extraction of kaolinite mineral," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 38, 2019.
- [59] N. Grisdanurak, S. Chiarakorn, and J. Wittayakun, "Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile

- organic compounds (CVOCs) adsorption," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, pp. 950-955, 2003.
- [60] H. Nur, L. C. Guan, S. Endud, and H. Hamdan, "Quantitative measurement of a mixture of mesophases cubic MCM-48 and hexagonal MCM-41 by ^{13}C CP/MAS NMR," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 1971-1974, 2004.
- [61] H. Nur, H. Hamid, S. Endud, H. Hamdan, and Z. Ramli, "Iron-porphyrin encapsulated in poly (methacrylic acid) and mesoporous Al-MCM-41 as catalysts in the oxidation of benzene to phenol," *Materials chemistry and physics*, vol. 96, pp. 337-342, 2006.
- [62] N. E. Poh, H. Nur, M. N. M. Muhid, and H. Hamdan, "Sulphated AlMCM-41: Mesoporous solid Brønsted acid catalyst for dibenzoylation of biphenyl," *Catalysis today*, vol. 114, pp. 257-262, 2006.
- [63] N. Ketcome, N. Grisdanurak, and S. Chiarakorn, "Silylated rice husk MCM-41 and its binary adsorption of water-toluene mixture," *Journal of Porous Materials*, vol. 16, pp. 41-46, 2009.
- [64] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, and H. T. Jang, "Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO_2 chemisorption," *Journal of Porous Materials*, vol. 17, pp. 475-484, 2010.
- [65] O. Jullaphan, T. Wittoon, and M. Chareonpanich, "Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash," *Materials Letters*, vol. 63, pp. 1303-1306, 2009.
- [66] N. Zainalabidin, M. Salleh, N. Hasyierah, and D. Arbain, "Synthesis of MCM-41 from Rice Husk Ash and its Utilization for Lipase Immobilization," in *Advanced Materials Research*, 2014, pp. 23-27.
- [67] I. Fatimah and L. Sopia, "Preparation of $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ photocatalyst using rice husk ash as silica source," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, p. 020124.
- [68] M. RAOUI, N. B. SAIB, and O. Mohammedi, "Etude comparative d'un support silicique synthétisé à partir des sources naturelles."
- [69] M. Boudinar, M. Adjdir, A. Bendraoua, M. Hadjel, C. K. Bendeddouche, R. Chellali, H. Benhaoua, H. Marita, and P. Weidler, "Solidification and stabilization of heavy metal recovered from hydrometallurgical industry waste in the MCM-41nanomaterial framework synthesized from raw Bentonite," *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, vol. 8, pp. 268-272, 2017.

- [70] J. A. S. Costa, V. H. Sarmiento, L. P. Romão, and C. M. Paranhos, "Synthesis of functionalized mesoporous material from rice husk ash and its application in the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 25476-25490, 2019.
- [71] J. Chun, Y. M. Gu, J. Hwang, K. K. Oh, and J. H. Lee, "Synthesis of ordered mesoporous silica with various pore structures using high-purity silica extracted from rice husk," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 81, pp. 135-143, 2020.
- [72] H. Zhu, Z. Ding, and J. Barry, "Porous solids from layered clays by combined pillaring and templating approaches," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 11420-11429, 2002.
- [73] H. Liu, X. Bao, W. Wei, and G. Shi, "Synthesis and characterization of kaolin/NaY/MCM-41 composites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 66, pp. 117-125, 2003.
- [74] F. Kang, Q. Wang, and S. Xiang, "Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1426-1429, 2005.
- [75] V. Sanhueza, L. López-Escobar, U. Kelm, and R. Cid, "Synthesis of a mesoporous material from two natural sources," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 81, pp. 614-617, 2006.
- [76] X.-W. Wu, H.-W. Ma, J.-H. Li, J. Zhang, and Z.-H. Li, "The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury (II)," *Journal of colloid and interface science*, vol. 315, pp. 555-561, 2007.
- [77] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, F. Friedrich, T. Scherer, and P. Weidler, "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source," *Applied Clay Science*, vol. 46, pp. 185-189, 2009.
- [78] M. Adjdir, "Synthesis of Mesoporous Nanomaterials from Natural Sources as Low-cost Nanotechnology," Verlag nicht ermittelbar, 2010.
- [79] H. Yang, Y. Deng, C. Du, and S. Jin, "Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite," *Applied Clay Science*, vol. 47, pp. 351-355, 2010.
- [80] H. Yang, A. Tang, J. Ouyang, M. Li, and S. Mann, "From natural attapulgitite to mesoporous materials: methodology, characterization and structural evolution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, pp. 2390-2398, 2010.
- [81] T. Ali-Dahmane, M. Adjdir, R. Hamacha, F. Villieras, A. Bengueddach, and P. G. Weidler, "The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect

- of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, pp. 1-6, 2014.
- [82] M. Adjdir, C. K. Bendeddouche, H. Benhaoua, M. Kaid, M. Karmaoui, M. Boudinar, and P. G. Weidler, "Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, pp. 385-390, 2015.
- [83] X.-Y. Li, Y. Jiang, X.-Q. Liu, L.-Y. Shi, D.-Y. Zhang, and L.-B. Sun, "Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 6124-6130, 2017.
- [84] H. Chen, S. Fu, L. Fu, H. Yang, and D. Chen, "Simple Synthesis and Characterization of Hexagonal and Ordered Al-MCM-41 from Natural Perlite," *Minerals*, vol. 9, p. 264, 2019.
- [85] F. Sahel, F. Sebih, S. Bellahouel, A. Bengueddach, and R. Hamacha, "Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous nanomaterials Al-MCM-41 and Al-SBA-15 from bentonite as efficient catalysts for the production of biodiesel MELA and EELA," *Research on Chemical Intermediates*, pp. 1-16, 2019.
- [86] D. E. Boldrini, S. Angeletti, P. M. Cervellini, and D. M. Reinoso, "Highly Ordered Mesoporous Al-MCM-41 Synthesis through Valorization of Natural Sediment," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, pp. 4684-4691, 2019.
- [87] N. Bouchikhi, M. Adjdir, B. C. Kamel, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H. A. Tabti, S. Abdelghani, and H. Miloudi, "Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities," *Materials Research Express*, 2019.
- [88] Y. Yangxin, Z. Jin, and A. E. Bayly, "Development of surfactants and builders in detergent formulations," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 16, pp. 517-527, 2008.
- [89] J. Nowicki, A. Sokołowski, and D. Reksa, "Synthesis and surface active properties of novel carbohydrate-based cationic surfactants," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 14, pp. 179-184, 2011.
- [90] C. Giardi, V. Lapinte, C. Charnay, and J. J. Robin, "Nonionic polyoxazoline surfactants based on renewable source: Synthesis, surface and bulk properties," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 69, pp. 643-649, 2009.
- [91] M.-C. Lu, "Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite," *Chemosphere*, vol. 40, pp. 125-130, 2000.

- [92] T. Healy, P. Somasundaran, and D. Fuerstenau, "The adsorption of alkyl and alkylbenzene sulfonates at mineral oxide–water interfaces," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 72, pp. 3-10, 2003.
- [93] X. S. Zhao, G. Lu, and G. J. Millar, "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 2075-2090, 1996.
- [94] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, and J.-P. Boilot, "Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 404-409, 2003.
- [95] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, and A. Seidel-Morgenstern, "Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 151, pp. 113-125, 2012.
- [96] A. Walcarius, "Mesoporous materials and electrochemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 4098-4140, 2013.
- [97] Y. Zhou, Y. F. Tao, J. Yang, W. G. Lin, M. M. Wan, Y. Wang, and J. H. Zhu, "Novel phenol capturer derived from the as-synthesized MCM-41," *Journal of hazardous materials*, vol. 190, pp. 87-93, 2011.
- [98] K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Lüdtkke, T. Adam, K. Schumacher, and S. Renker, "Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations," *Journal of Chromatography A*, vol. 892, pp. 47-55, 2000.
- [99] X.-G. Zhou, X.-Q. Yu, J.-S. Huang, C.-M. Che, S.-G. Li, and L.-S. Li, "Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by chromium binaphthyl Schiff base complex supported on MCM-41," *Chemical Communications*, pp. 1789-1790, 1999.
- [100] J. H. Clark, A. J. Butterworth, S. J. Tavener, A. J. Teasdale, S. J. Barlow, T. W. Bastock, and K. Martin, "Environmentally Friendly Chemistry Using Supported Reagent Catalysts: Chemically-Modified Mesoporous Solid Catalysts," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, vol. 68, pp. 367-376, 1997.
- [101] W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, "Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides," *Journal of Catalysis*, vol. 182, pp. 156-164, 1999.

- [102] W. Van Rhijn, D. De Vos, W. Bossaert, J. Bullen, B. Wouters, P. Grobet, and P. Jacobs, "Sulfonic acid bearing mesoporous materials as catalysts in furan and polyol derivatization," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, pp. 183-190, 1998.
- [103] W. Van Rhijn, D. De Vos, B. Sels, and W. Bossaert, "Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions," *Chemical Communications*, pp. 317-318, 1998.
- [104] X. Lin, G. K. Chuah, and S. Jaenicke, "Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 150, pp. 287-294, 1999.
- [105] A. Cauvel, G. Renard, and D. Brunel, "Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups," *The Journal of organic chemistry*, vol. 62, pp. 749-751, 1997.
- [106] B. Choudary, M. L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, and A. Tuel, "Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 142, pp. 361-365, 1999.
- [107] J. E. Mdoe, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Michael additions catalysed by N, N-dimethyl-3-aminopropyl-Derivatized amorphous silica and hexagonal mesoporous silica (HMS)," *Synlett*, vol. 1998, pp. 625-627, 1998.
- [108] A. Derrien, G. Renard, and D. Brunei, "Guanidine linked to micelle-templated mesoporous silicates as base catalyst for transesterification," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 117, ed: Elsevier, 1998, pp. 445-452.
- [109] D. J. Macquarrie, "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM," *Chemical Communications*, pp. 1961-1962, 1996.
- [110] J. G. Dean, F. L. Bosqui, and K. H. Lanouette, "Removing heavy metals from waste water," *Environmental Science & Technology*, vol. 6, pp. 518-522, 1972.
- [111] C. CHITOUR, "Chimie des Surfaces; Introduction à la Catalyse," *Edition OPU Alger*, 1981.
- [112] J.-M. Cases, F. Villieras, and L. Michot, "Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, vol. 331, pp. 763-773, 2000.

- [113] C. E. Fowler, S. L. Burkett, and S. Mann, "Synthesis and characterization of ordered organo–silica–surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture," *Chemical Communications*, pp. 1769-1770, 1997.
- [114] E. Erdem, N. Karapinar, and R. Donat, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites," *Journal of colloid and interface science*, vol. 280, pp. 309-314, 2004.
- [115] L. Wang, T. Qi, and Y. Zhang, "Novel organic–inorganic hybrid mesoporous materials for boron adsorption," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 275, pp. 73-78, 2006.
- [116] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, and I. Sierra, "2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media," *Journal of hazardous materials*, vol. 134, pp. 245-256, 2006.
- [117] A. Heidari, H. Younesi, and Z. Mehraban, "Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, pp. 70-79, 2009.
- [118] M. Zhang, H. Zhang, D. Xu, L. Han, D. Niu, B. Tian, J. Zhang, L. Zhang, and W. Wu, "Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method," *Desalination*, vol. 271, pp. 111-121, 2011.
- [119] A. Ancuta, D. Kaušpėdienė, A. Gefenienė, J. Snukiškis, and E. Vasilevičiūtė, "Effect of hydroxyl and nitrate ions on the sorption of ammonium ions by sulphonic cation exchangers," *Desalination*, vol. 175, pp. 259-268, 2005.
- [120] X. Bu, P. Feng, and G. D. Stucky, "Novel germanate zeolite structures with 3-rings," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 11204-11205, 1998.
- [121] A. Singh, R. K. Sharma, M. Agrawal, and F. M. Marshall, "Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, India," *Tropical ecology*, vol. 51, pp. 375-387, 2010.
- [122] F. Pizarro, M. Olivares, V. Gidi, and M. Araya, "The gastrointestinal tract and acute effects of copper in drinking water and beverages," *Reviews on environmental health*, vol. 14, pp. 231-238, 1999.
- [123] A. Prochiantz, "Claude Bernard: la force du vivant," *La nécessité de Claude Bernard. Paris: Meridiens-Klincksiek*, pp. 11-20, 1991.
- [124] A. BOUNACEUR, "ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE," 2015.
- [125] S. Brunauer, L. Deming, and W. Deming, "E. Teller. 1940," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, 1938.

- [126] B. Boulinguez, P. Le Cloirec, and D. Wolbert, "Revisiting the Determination of Langmuir Parameters□ Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon," *Langmuir*, vol. 24, pp. 6420-6424, 2008.
- [127] O. Ferrandon, H. Bouabane, and M. Mazet, "Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 8, pp. 183-200, 1995.
- [128] A. S. Özcan, B. Erdem, and A. Özcan, "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 266, pp. 73-81, 2005.
- [129] D. Kavitha and C. Namasivayam, "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 14-21, 2007.
- [130] M. I. Temkin, "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *Zh. Fiz. Chim.*, vol. 15, pp. 296-332, 1941.
- [131] R. Hill, E. H. Lee, and S. Tupper, "The theory of wedge indentation of ductile materials," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 188, pp. 273-289, 1947.
- [132] S. Y. Elovich and O. Larinov, "Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions," *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, vol. 2, pp. 209-216, 1962.
- [133] B. Hameed, I. Tan, and A. Ahmad, "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, pp. 235-244, 2008.
- [134] W. J. Weber Jr, P. M. McGinley, and L. E. Katz, "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport," *Water Research*, vol. 25, pp. 499-528, 1991.
- [135] T. W. Weber and R. K. Chakravorti, "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers," *AIChE Journal*, vol. 20, pp. 228-238, 1974.
- [136] A. Özcan, E. M. Öncü, and A. S. Özcan, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 277, pp. 90-97, 2006.
- [137] L.-M. SUN and F. Meunier, "Adsorption. aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 2, pp. J2730. 1-J2730. 16, 2003.

- [138] P. Kumar, A. Nenes, and I. N. Sokolik, "Importance of adsorption for CCN activity and hygroscopic properties of mineral dust aerosol," *Geophysical Research Letters*, vol. 36, 2009.
- [139] Y.-L. Ma, Z.-R. Xu, T. Guo, and P. You, "Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite," *Journal of colloid and interface science*, vol. 280, pp. 283-288, 2004.
- [140] L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. Almeida-Aguiar, and I. C. Neves, "Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 160, pp. 126-132, 2012.
- [141] C. J. Alteri and H. L. Mobley, "Escherichia coli physiology and metabolism dictates adaptation to diverse host microenvironments," *Current opinion in microbiology*, vol. 15, pp. 3-9, 2012.
- [142] M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K. Schleifer, and E. Stackebrandt 3rd, "Springer Verlag; New York: 2006," *The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria: proteobacteria: gamma subclass*, p. 201.
- [143] S. L. Percival, R. Chalmers, M. Embrey, P. R. Hunter, J. Sellwood, and P. Wyn-Jones, "Microbiology of waterborne diseases," 2004.
- [144] C. Van Delden and B. H. Iglewski, "Cell-to-cell signaling and Pseudomonas aeruginosa infections," *Emerging infectious diseases*, vol. 4, p. 551, 1998.
- [145] M. D. De Backer, P. T. Magee, and J. Pla, "Recent developments in molecular genetics of Candida albicans," *Annual Reviews in Microbiology*, vol. 54, pp. 463-498, 2000.
- [146] Y.-F. Zhou and R. J. Haynes, "Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 909-977, 2010.
- [147] G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, "Antibacterial effects of the Cu (II)-exchanged montmorillonite on Escherichia coli K88 and Salmonella choleraesuis," *Veterinary microbiology*, vol. 105, pp. 113-122, 2005.
- [148] G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, and A. Auroux, "Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline CexZr1-xO2 solid solutions," *Journal of Catalysis*, vol. 269, pp. 110-121, 2010.
- [149] M. Sanchez Duque, C. Allais, N. Isambert, T. Constantieux, and J. Rodriguez, "In Synthesis of Heterocycles via Multicomponent Reactions I. Top," *Heterocycl. Chem*, vol. 23, pp. 227-277, 2010.

- [150] J. McNulty, J. A. Steere, and S. Wolf, "The ultrasound promoted Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes," *Tetrahedron Letters*, vol. 39, pp. 8013-8016, 1998.
- [151] K. Majumdar, A. Taher, and K. Ray, "Domino-Knoevenagel-hetero-Diels–Alder reactions: an efficient one-step synthesis of indole-annulated thiopyranobenzopyran derivatives," *Tetrahedron Letters*, vol. 50, pp. 3889-3891, 2009.
- [152] M. L. Deb and P. J. Bhuyan, "Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature," *Tetrahedron Letters*, vol. 46, pp. 6453-6456, 2005.
- [153] M. Feroci, M. Orsini, G. Sotgiu, and A. Inesi, "The Knoevenagel reaction in electrochemically activated solvents," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2346-2354, 2008.
- [154] U. Beutler, P. C. Fuenfschilling, and A. Steinkemper, "An improved manufacturing process for the antimalaria drug coartem. Part II," *Organic process research & development*, vol. 11, pp. 341-345, 2007.
- [155] X. Zhang, E. S. M. Lai, R. Martin-Aranda, and K. L. Yeung, "An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 261, pp. 109-118, 2004.
- [156] J. Huang and S. C. Bergmeier, "Diastereoselective synthesis of a highly substituted cis-decahydroquinoline via a Knoevenagel condensation," *Tetrahedron*, vol. 64, pp. 6434-6439, 2008.
- [157] S. KINASTOWSKI and W. MROCZYK, "KINETIC INVESTIGATIONS ON ALDOLIC STAGE OF KNOEVENAGEL REACTION," *Polish Journal of Chemistry*, vol. 58, pp. 179-184, 1984.
- [158] I. W. Southon and J. Buckingham, *Dictionary of Alkaloids, with CD-ROM*: CRC Press, 1989.
- [159] H. Komeilizadeh, "Does Nature Prefer Heterocycles?," *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, pp. 229-230, 2010.
- [160] S. D. Dowling and W. R. Seitz, "Effect of metal—ligand ratio on polarization of fluorescence from metal-8-quinolinol complexes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 40, pp. 991-993, 1984.
- [161] E. R. d. Sousa, E. P. Marques, E. N. Fernandes, J. Zhang, and A. L. Marques, "Graphite electrodes modified by 8-hydroxyquinolines and its application for the determination of copper in trace levels," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 17, pp. 177-183, 2006.

- [162] O. Jarjays, S. Hamman, F. Sarrazin, T. Benaïssa, and G. B. Claude, "Thermodynamic and kinetic studies of the aqueous complexation of gallium (III) and 5-fluoro-8-hydroxyquinoline by ^{19}F NMR spectroscopy," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 361-366, 1998.



Techniques de caractérisation des matériaux mésoporeux

II. 1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques de caractérisations utilisées au cours de cette étude. Dans un premier temps, ces techniques seront présentées brièvement afin de déduire la structure, la minéralogie, la morphologie, la composition élémentaire et la texture des matériaux préparés. Il s'agit de la diffraction des rayons X (**DRX**), la spectroscopie infrarouge (**IR**), la spectrométrie de fluorescence X (**FRX**), la spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (**ICP-AES**), la spectrométrie d'absorption atomique (**SAA**), la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) du ^1H et ^{13}C , l'adsorption d'azote à 77K (**BET**) et microscopies électroniques à balayage (**MEB**).

II. 2. Diffraction de rayons X (DRX)

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

II. 2. 1. Principe

La matière cristalline est ordonnée à longue distance. Les atomes constitutifs sont organisés en réseaux réguliers, et ils forment des familles de plans. Ces plans sont indexés selon des indices h, k et l (indices de Miller). Ainsi, lorsque les rayons X interagissent avec la matière, certains sont simplement diffusés, et d'autres sont diffractés. Chaque atome du réseau devient alors une source secondaire et diffuse les rayons dans toutes les directions. Il peut y avoir interférence. Cependant, pour que ces interférences soient constructives et que l'on ait une intensité diffractée, il faut qu'elles soient déphasées de $2n\pi$, où «n» est un entier non nul. En effet, Bragg a démontré que pour qu'il y ait diffraction des rayons X par un cristal, il faut que la longueur d'onde du faisceau incident soit un multiple de la différence de marche entre deux rayons diffractés (Figure II. 1), selon la loi de Bragg Eq. 1.

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

Avec :

- ✓ d_{hkl} (Å) : La distance basale entre deux familles de plans atomiques ;
- ✓ **hkl** : Les indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal ;
- ✓ θ : Le demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident -faisceau diffracté) ;
- ✓ **n** : L'ordre de réflexion (nombre entier).

- ✓ λ : Longueur d'onde de la raie du cuivre ($1,54 \text{ \AA}$).

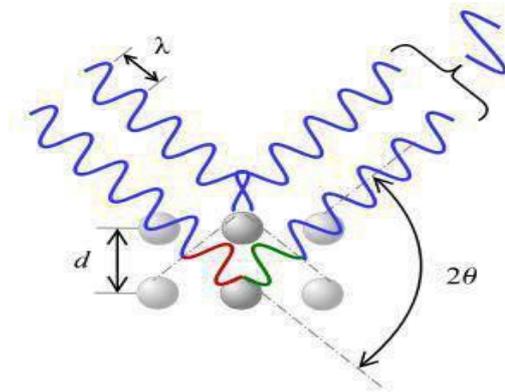


Fig. II. 1. Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interarticulaire entre deux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

II. 2. 2. Appareillage

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

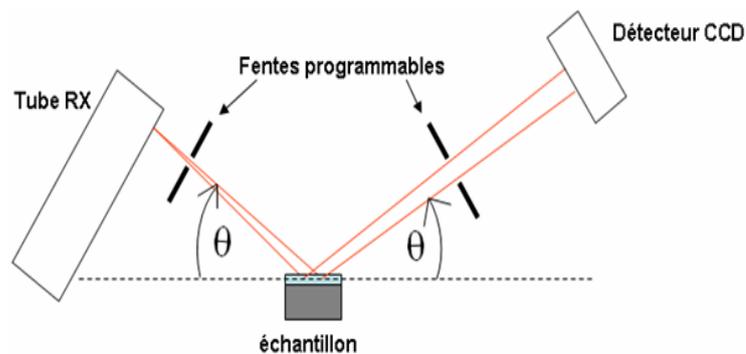


Fig. II. 2. Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.

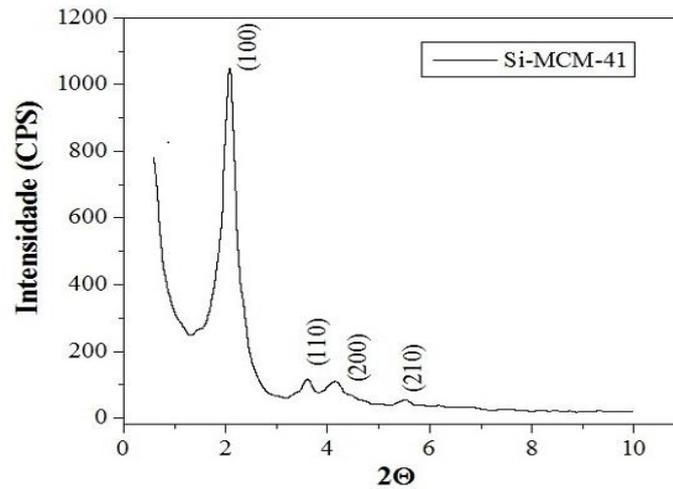


Fig. II. 3. Diffractogramme de rayons X de la Si-MCM-41 synthétisée

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction contenant les pics correspondant au matériau étudié (Figure II. 3). La Si-MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense de diffraction à 2θ environ 2° pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2θ [4.5° - 6.5°] qui correspondent aux réflexions interarticulaires (110), (200) et (210) et qui témoignent d'une meilleure cristallinité.

Les principales informations obtenues à partir du diffractogramme sont :

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

II. 3. La Spectroscopie infrarouge (IR)

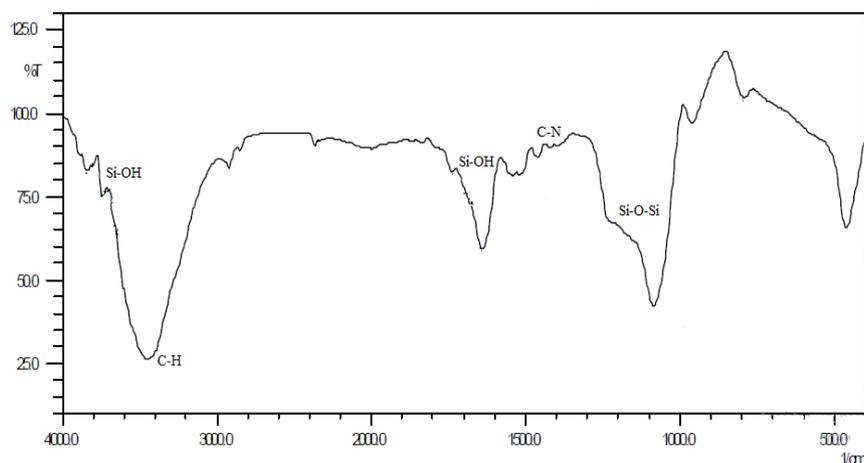


Fig. II. 4. Spectre infrarouge de MCM-41.

II. 3. 1. Principe

La spectroscopie est une interaction entre la matière et la lumière. La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives dans le domaine de la chimie analytique. Il est important de noter que les atomes peuvent absorber de l'énergie du rayonnement électromagnétique, cette énergie absorbée modifie l'état des atomes dans la molécule. Ces changements se traduisent généralement par des modifications de la fréquence et de l'amplitude des vibrations moléculaires, qui peuvent être mesurées et tracées et présentées par un spectre infrarouge.

Il existe trois régions IR bien définies (proche, moyenne et éloigné).

1. Proche infrarouge ($12820-4000\text{ cm}^{-1}$) : faibles absorptions spécifiques, se compose des harmoniques et des bandes de combinaison résultant de vibrations dans la région de l'infrarouge moyen.
2. Infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) : fournit des informations structurales pour la plupart des molécules organiques et des matériaux inorganiques.
3. Infrarouge lointain ($400-33\text{ cm}^{-1}$) : ont été moins étudiées que les deux autres régions ; cependant, il a été utilisé avec des molécules inorganiques

Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée élongation ou déformation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un même atome (Figure II. 5).

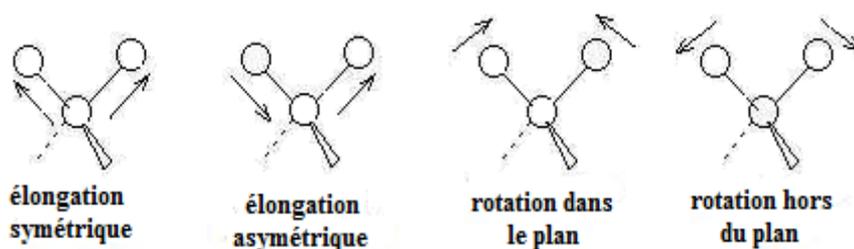


Fig. II. 5. Exemples de modes de vibration possibles

Contrairement aux molécules organiques, les matériaux inorganiques à base de silice présentent des modes de vibrations d'élongations fondamentales des groupements silanol vers 3500 cm^{-1} , des modes de vibrations d'élongations asymétriques Si-O entre 1100 et 800 cm^{-1} , des modes d'allongements Si-O-Si (symétriques) entre 600 à 800 cm^{-1} , et les modes de déformation et de distorsion sont inférieurs à 600 cm^{-1} . Les hétéroatomes sous forme d'oxyde tels que Fe-O, B-O ...etc apparaissent au voisinage de 930 cm^{-1} [1].

II. 3. 2. Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueur d'onde de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de la partie gauche (Figure II. 6). Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre. Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour conséquence de former des interférogrammes. Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

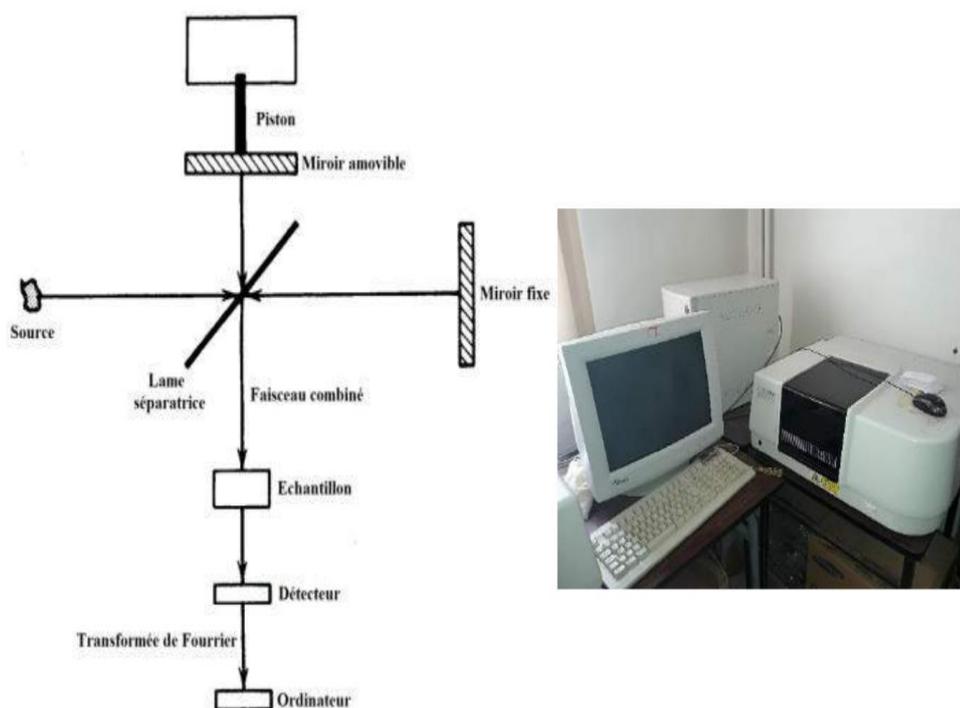


Fig. II. 6. Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du spectromètre IRTF 8300 (à droite).

II. 4. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

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

II. 4. 1. Principe

L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Ce rayonnement est assez énergétique pour ioniser les atomes et ainsi arracher des électrons au noyau (Figure II. 7). Les atomes ainsi ionisés sont donc instables, d'où la nécessité de passer par la désexcitation d'un électron d'une orbitale supérieure vers l'orbitale de l'électron éjecté. Ce phénomène est accompagné par l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde (et donc d'énergie) caractéristique de l'atome, c'est la fluorescence X. Cette énergie est propre à l'atome ionisé, ce qui permet l'identification sans ambiguïté de l'élément dosé. L'intensité du rayonnement permet de remonter à la quantité de l'élément en question dans l'échantillon.

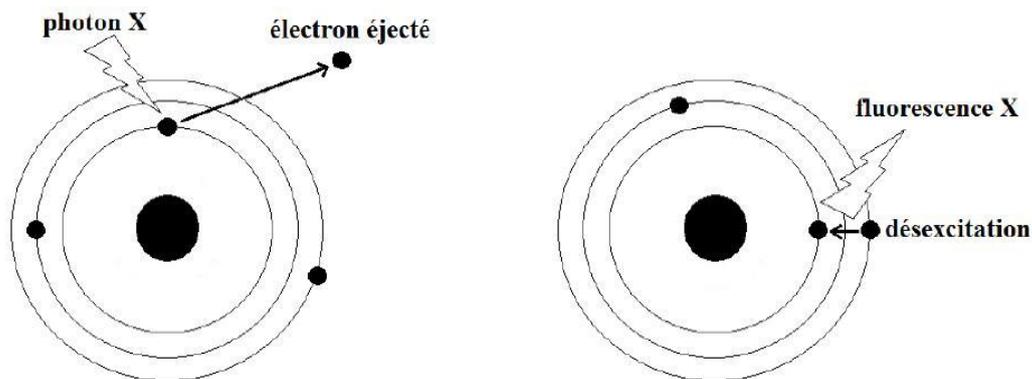


Fig. II. 7. Principe de la fluorescence X

II. 4. 2. Appareillage

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

II. 5. Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)

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

II. 5. 1. Principe

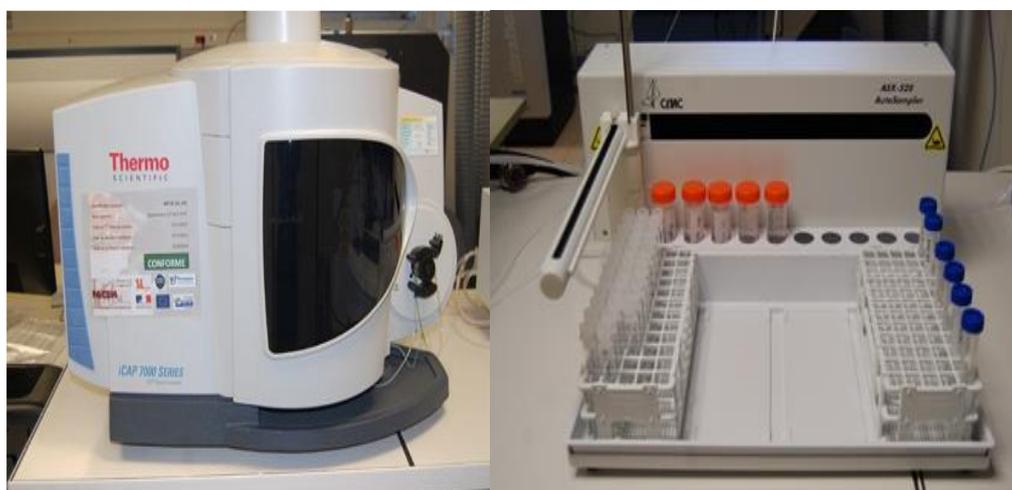
L'échantillon est nébulisé puis introduit au centre du plasma. Sa température permet la désolvatation, puis la volatilisation et l'atomisation des éléments contenus dans l'échantillon à analyser. Lors de la désexcitation des ions, il y a émission d'énergie aux longueurs d'onde spécifiques de chaque élément. Les ions ainsi formés sont détectés à l'aide d'un réseau polychromateur.

II. 5. 2. Appareillage

Le plasma est produit par voie inductive par une génératrice haute fréquence. Sa température varie entre 6000 et 8000 °C. Les éléments recherchés sont introduits dans le plasma et transformés en vapeur atomique et éventuellement ionique par excitation lors de leur collision avec les éléments constitutifs du plasma.

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

On parle d'ICP-optique ou **ICP-AES** [2] (ICP atomic emission spectrometry) [3]



(a)

(b)

Fig. II. 8. (a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.

II. 6. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques

(métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II. 6. 1. Principe

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



Fig. II. 9. Spectromètre d'absorption atomique utilisé

II. 7. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), placés

dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation.

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

II. 7. 1. Principe

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

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. 7. 2. Protons équivalents

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

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

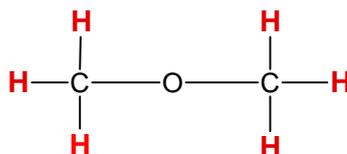


Fig. II. 10. Molécule méthoxy-méthane

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

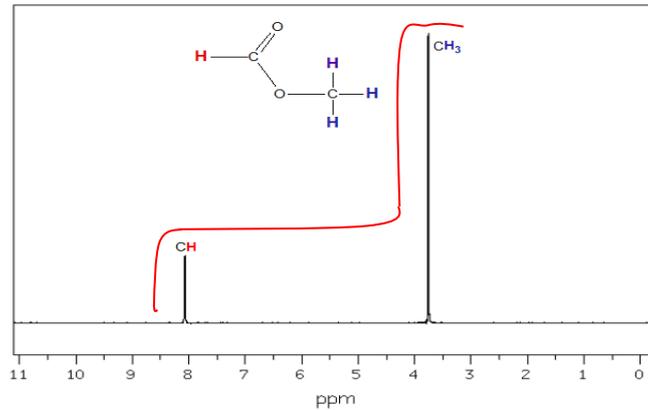
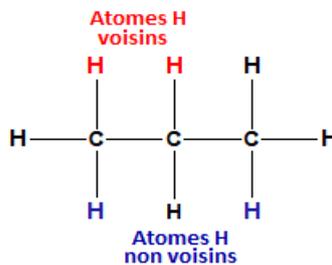


Fig. II. 11. Spectre RMN ¹H du méthanoate de méthyle

II. 7. 3. Protons voisins

Deux protons sont dits voisins s'ils sont portés par des atomes voisins (liés). Le signal de résonance donné par un proton peut contenir plusieurs pics appelés multiplets. Cette multiplicité est due aux protons voisins.



- ✓ Un proton voisin avec « n » protons équivalents donne un signal comportant (n+1) pics réglent des (n + 1)-couplet.

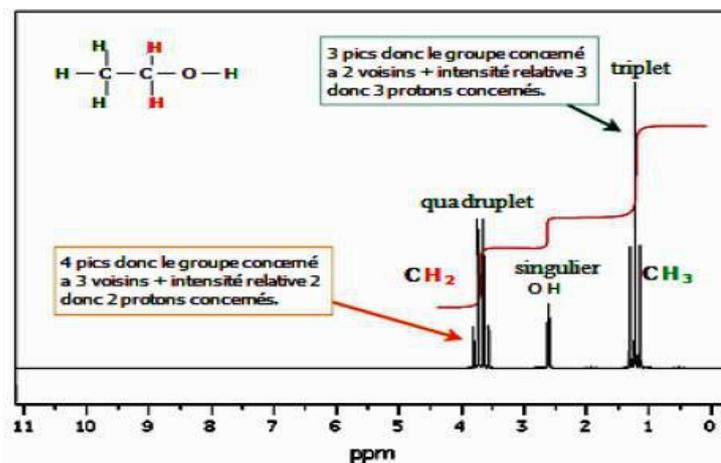


Fig. II. 12. Spectre RMN ¹H de l'éthanol

II. 8. Adsorption de l'azote à 77K

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

Le dégazage est une étape nécessaire réalisée à une certaine température pendant 24 heures sous vide poussé. Elle nous permet d'éliminer les molécules d'eau, les impuretés et le CO_2 présents dans les échantillons. Les produits à analyser sont introduits dans des tubes reliés par une vanne qui contrôle le vide et le gaz.

II. 8. 1. L'isotherme d'adsorption

À partir de l'allure des isothermes, nous pouvons déterminer les caractéristiques texturales du matériau étudié. Ainsi, l'isotherme d'adsorption du **type IV** est caractéristique des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Comme la désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est observée sur l'isotherme. La distribution de la taille des pores est calculée par l'algorithme de **Barret, Joyner et Halenda (BJH)** [4] et aussi par la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**.

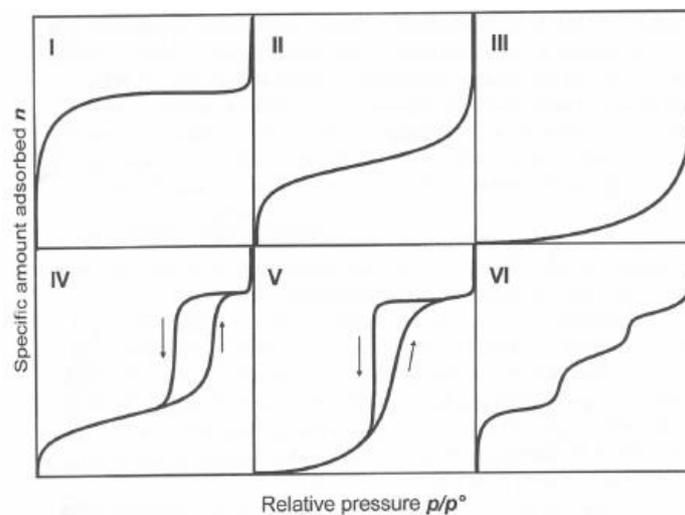


Fig. II. 13. Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption [5].

- ❖ **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_0 , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des pores.
- ❖ **Type II :** Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique

d'une adsorption multi moléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

- ❖ **Type III** : Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparé aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante « C » de la théorie BET reste inférieure à 2.
- ❖ **Type IV** : L'isotherme est identique à celle du type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions relatives. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- ❖ **Type V** : Il y a remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- ❖ **Type VI** : Ce type d'isotherme en « marche » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II. 8. 2. Classification des hystérèses d'adsorption/désorption

Une classification empirique des boucles d'hystérésis a été proposée par l'IUPAC, basée sur la classification de De boer (Figure II. 14) [6].

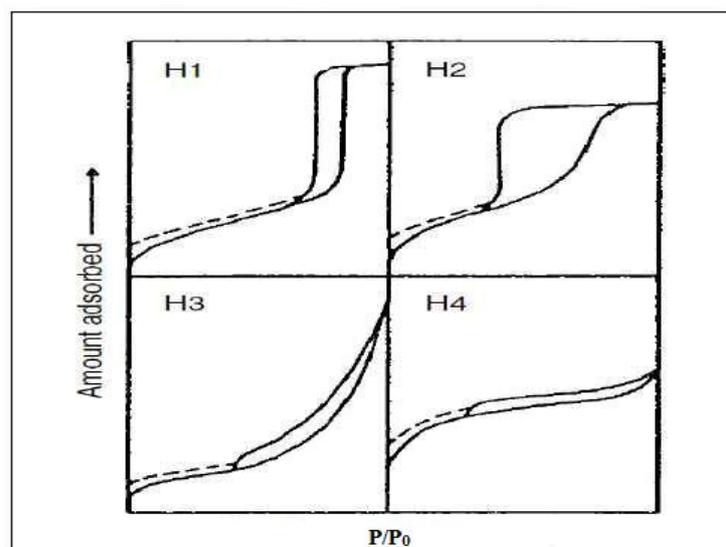


Figure. II. 14. Différentes boucles d'hystérésis [6]

- ❖ **La boucle d'hystérésis du type H1** : est associée aux matériaux poreux dont les mésopores sont de forme cylindrique ou dans le cas des solides formés par empilement compact de sphères uniformes.
- ❖ **Le type H2** : est rencontré dans le cas des solides qui présentent une distribution hétérogène de la taille et de la forme des mésopores.
- ❖ **Le type H3** : est observée lorsque le système adsorbant-adsorbé n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets.
- ❖ **Le type H4** : est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclut des pores dans la région des micropores [7].

II. 8. 3. Détermination de la surface spécifique du volume poreux et le diamètre des pores

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (**BET**) [8].

Selon la classification de l'IUPAC, l'adsorption d'azote à 77 K par les matériaux mésoporeux du type MCM-41 est caractérisé par une isotherme du type IV, cette isotherme est constituée de trois parties :

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

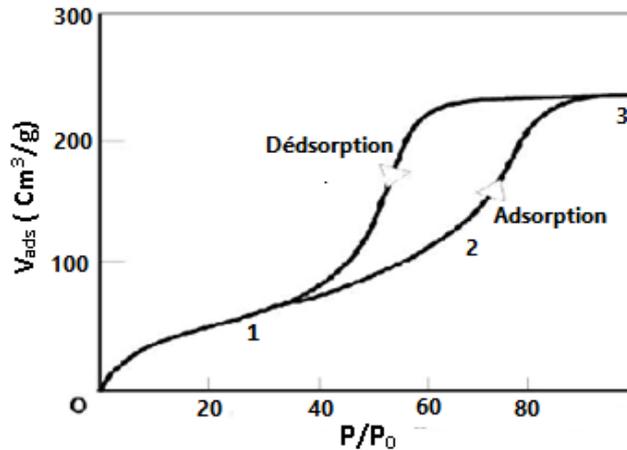


Fig. II. 15. Isotherme adsorption-désorption type IV d'une MCM-41 [9]

Partie gauche de la fonction **BET** est tracée en fonction du p/p_0 pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35 [10] Eq. 2 :

$$P / [V (P - P_0)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0 \quad \text{Eq (2)}$$

Avec :

- P** : Pression d'équilibre ;
- P₀** : Pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'essai ;
- V** : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ;
- V_m** : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbant ;
- C** : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié l'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche « V_m ».

Si le volume « V_m » est connu on peut obtenir la surface totale par la relation suivante Eq. 3 :

$$S_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{ads}} \cdot N_a}{A \cdot M_{N_2}} \quad \text{Eq (3)}$$

Avec :

- S_{tot}** : La surface totale ;
- V_{ads}** : Le volume adsorbé ;
- N_a** : Le nombre d'Avogadro ;
- A** : La section efficace d'adsorption des molécules gazeuses ;
- M_{N₂}** : La masse molaire d'azote.

On peut calculer la surface BET et le diamètre de pores par les relations suivantes Eq. 4 :

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{m_{ech}} \quad \text{Eq (4)}$$

Avec :

S_{BET} : La surface BET ;

S_{tot} : La surface totale ;

m_{ech} : La masse de l'échantillon ;

$$D_p = C \cdot d_{100} \left(\frac{\rho \cdot V_{mésos}}{1 + \rho \cdot V_{mésos}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq (5)}$$

Avec :

D_p : Diamètre des pores ;

$V_{mésos}$: Volume mésoporeux primaire ;

ρ : Densité des parois des pores ($2,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour les matériaux siliciques) ;

d_{100} : Distance interréticulaire ;

C : Constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1,213 pour une géométrie cylindrique.

II. 9. Microscopies électroniques à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil qui permet d'étudier la morphologie de surface (relief) et la composition chimique d'un échantillon sur une surface assez large et représentative. Le grossissement peut être réglé entre 10 et 500 000 fois environ, ce qui permet une résolution de l'ordre du nanomètre (de 5 à 500 nm). L'épaisseur étudiée peut aller de 1-10 nm à 100 nm, selon le type d'électrons détectés, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

II. 9. 1. Principe

L'échantillon est placé dans l'enceinte du microscope, sous vide poussé (environ 10^{-7} mbar). Ensuite, un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur cet échantillon. Plusieurs phénomènes interviennent lors de l'interaction électron-matière. Ainsi, on distingue les électrons transmis, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les électrons Auger. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires est suivi en direct par ordinateur (balayage synchronisé). Les électrons utilisés sont donc exclusivement ceux

qui sont "renvoyés" par l'échantillon. Plusieurs modes d'observation sont possibles, selon les informations qui nous intéressent, et selon l'énergie des électrons détectés. La profondeur de détection et la résolution spatiale dépendent de l'énergie du rayonnement.

II. 9. 2. Appareillage

L'échantillon est introduit dans l'enceinte du microscope, après un éventuel dépôt de carbone (pour une meilleure conduction des électrons dans l'échantillon). Le microscope en lui-même est constitué d'une source d'électrons, d'un système optique pour condenser et focaliser le faisceau, d'une cavité pour l'échantillon, de détecteurs, et d'un système de visualisation sur ordinateur (Figure II. 16).

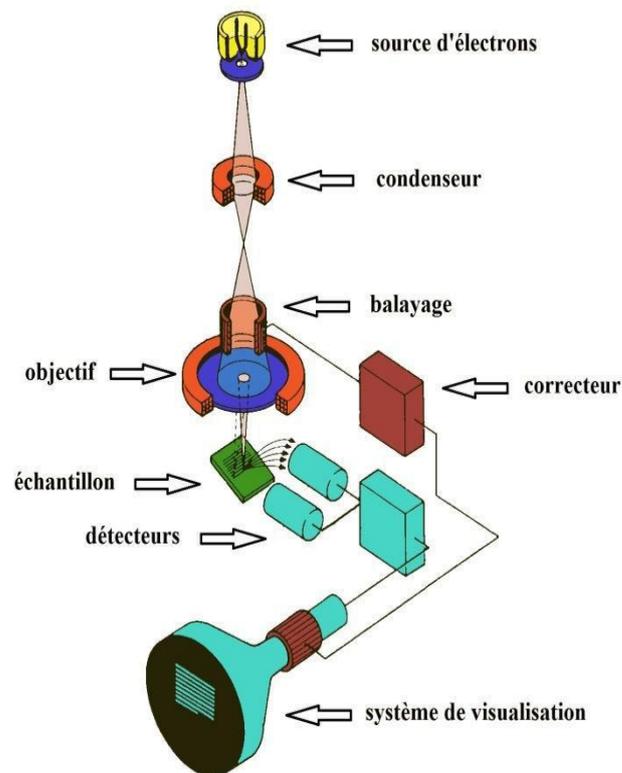


Fig. II. 16. Schéma simplifié de microscope électronique à balayage.

La source d'électrons est en général un fil, un cristal de tungstène ou un cristal de borure de lanthane (LaB_6). Le système optique qui traite le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques ou électrostatiques (condenseurs, diaphragmes, bobines, etc.). Le porte-échantillon, souvent en platine, est mobile dans le plan, et peut être incliné pour changer l'angle d'incidence du faisceau.

Le microscope avec lequel nous avons travaillé est un JEOL 6700F. Les électrons sont accélérés par une tension de « 3kV » en mode SEI, et « 15 kV » en mode Compo. La distance de travail est de 8 mm. Les spectres d'analyse chimique ont été obtenus avec une sonde EDX.

II. 10. Conclusion

Les différentes techniques que nous avons citées dans ce chapitre seront utilisées pour caractériser les propriétés structurales et texturales de nos matériaux mésoporeux synthétisés du type MCM-41 et SBA-15. Les protocoles de synthèse de ces matériaux seront décrits dans le chapitre suivant.

Références du chapitre II

- [1] S. V. Sirotnin, I. F. Moskovskaya, and B. V. Romanovsky, "Synthetic strategy for Fe-MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 971-980, 2011.
- [2] P. N. Soltanpour, G. W. Johnson, S. M. Workman, J. Jones Jr, R. O. Miller, D. Sparks, A. Page, P. Helmke, R. Loeppert, and M. Tabatabai, "Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods.*, pp. 91-139, 1996.
- [3] P. N. Soltanpour, G. W. Johnson, S. M. Workman, J. Jones Jr, and R. O. Miller, "Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Methods of soil analysis. Part*, vol. 3, pp. 91-139, 1996.
- [4] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [5] A. Cronstedt, "Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites," *Kongl Vetenskaps Acad Handl Stockh*, vol. 17, pp. 120-123, 1756.
- [6] K. S. Sing and R. T. Williams, "Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials," *Adsorption Science & Technology*, vol. 22, pp. 773-782, 2004.
- [7] K. S. Sing, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *Adsorption By Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications*: Academic Press, 1999.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [9] C. Kresge, M. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, p. 710, 1992.
- [10] F. Di Renzo, H. Cambon, and R. Dutartre, "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica," *Microporous Materials*, vol. 10, pp. 283-286, 1997.



**Synthèses et
caractérisations de
MCM-41 & SBA-15**

III. 1. Introduction

Ce chapitre décrit en détail la méthodologie et les techniques expérimentales des matériaux mésoporeux du type MCM-41. Il se focalise dans un premier temps sur la synthèse de la phase SBA-15 et MCM-41 qui ont été préparés à partir de déchet de verre usagé comme source naturelle de silice et aluminium, remplaçant ainsi les réactifs du laboratoire (TMOS) et aluminat de sodium qui sont nocif et coûteux. Le MCM-41 a été choisi comme modèle pour le reste du travail. Le MCM-41 synthétisé à partir de déchet de verre usagé a été ensuite greffé par une molécule organique acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox) possédant des propriétés complexant spécifiques [1].

Nous étudierons et commenterons dans un deuxième temps les principaux résultats fournis par les différentes techniques de caractérisation. Les propriétés structurales et texturales des matériaux mésoporeux préparés ont été suivies par diffraction des rayons X (DRX) aux petits/grands angles, utilisées pour caractériser les canaux mésoporeux, la fluorescence des rayons X (FRX) conduit à explorer la composition chimique du verre usagé, la spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP-AES) donne les compositions chimiques des surnageants, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) qui révèle les différentes bandes caractéristiques des matériaux, la microscopie électronique à balayage (MEB) donne des indications de la morphologie du matériau, alors que la physisorption d'azote à 77K (BET) permet de mettre en évidence les surfaces spécifiques, les volumes poreux et la distribution de la taille des pores.

La première partie (Parti I) décrit et discute plus en détail la méthode d'extraction de silice et d'aluminium à partir de verre usagé en comparaison avec la bentonite.

III. 2. Généralités sur les verres

Le verre possède des propriétés intéressantes et des applications qui varient du domaine de la grande diffusion (vitre, miroirs etc...) au domaine de très forte valeur ajoutée (bijouterie, optique de précision). Il est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes telles 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 différentes applications [2] (bouteilles, pots de yaourt, béciers, colonne de distillation, éprouvette, tubes à essai...etc.). Cependant, 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 ininflammable et recyclable à 100%.

Le verre est un matériau fragile, transparent et coloré. Il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance aucune périodicité dans l'arrangement des atomes (amorphe).



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

III. 2. 2. Fluorescence des rayons X (XRF)

Tableau. III. 1. Compositions chimiques de verre usagé et de bentonite en poids %

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Verre usagé (wt. %)	71,92	0,972	0,085	8,93	0,55	4,45	13,2	0,21	0,07
Bentonite [3] (wt. %)	65,20	14,10	2,30	1,35	0,8	2,20	1,15	0,21	12,69

D'après les résultats de l'analyse fluorescence des rayons X, la quantité de silice (ou dioxyde de silicium) SiO_2 trouvée dans le verre usagé est plus importante que celle trouvée en bentonite.

III. 2. 3. Diffraction des rayons X du verre usagé fusionné

La disparition des réflexions qui caractérisent le verre usagé confirme que la fusion alcaline de ce dernier dissout la totalité de cette espèce (Figure. III. 2).

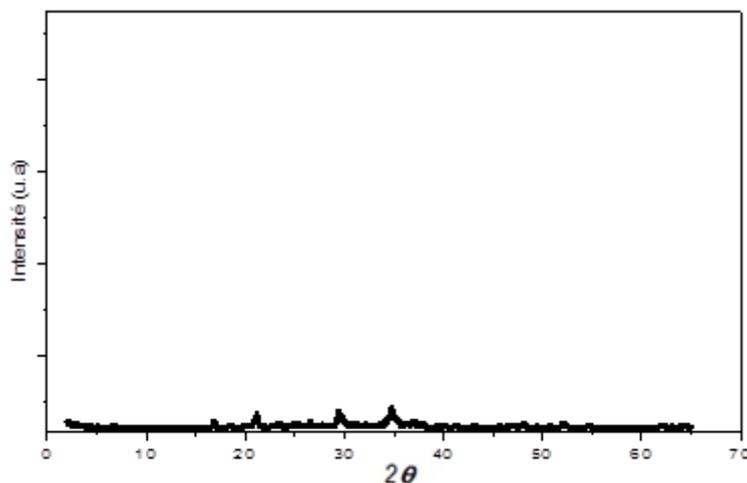


Fig. III. 2. Diagrammes de DRX de verre usagé fusionnée

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

La fusion alcaline provoque des perturbations structurales et texturales à travers la rupture des liaisons instables du verre amorphe. Ce phénomène est considéré comme une combinaison entre le processus de déshydroxylation qui dépend de la température et l'effet de l'hydroxyde de sodium. Ces deux phénomènes ont conduit à la décomposition du verre usagé à température modérée.

III. 3. Préparation des solides mésoporeux

II. 3. 1. Réactifs utilisés

Les principaux réactifs utilisés dans la synthèse des nanomatériaux du type Cu-Si-MCM-41, SBA-15 et MCM-41-Sox sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Réactifs	Formule	Provenance
Hydroxyde de sodium 97%	NaOH	Sigma Aldrich
Cétyltriméthylammonium bromure 99%	$C_{16}H_{32}(CH_3)_3N Br$	Sigma Aldrich
Chlorure de cuivre 99%	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich
Hydroxyde d'ammonium 25%	NH_4OH	Cheminova
Chlorure de fer 99%	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Sigma Aldrich
Pluronique P123	$POE_{20}POP_{70}POE_{20}$	Aldrich
Acide sulfurique 98%	H_2SO_4	Merck
Acide Chlorhydrique 25%	HCl	Riedel-de Haën
Acide 8-hydroxyquinoline 5-sulfonate (Sox) 95%	$C_9H_7NO_4S \cdot H_2O$	Sigma Aldrich
Eau déminéralisé		

III. 3. 2. Extraction de silice et d'aluminium

Nous avons utilisé le déchet de verre usagé comme un précurseur, cela pour adopter un processus de fusion [3] qui consiste à mélanger le verre usagé avec une quantité d'hydroxyde de sodium dans un rapport en poids. Le verre fusionné a été broyé et pesé.

Ensuite, le mélange est mis sous agitation avec de l'eau déminéralisée dans un rapport pondéral pendant une nuit à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation (4500 tours min^{-1}). Une phase solide qui est appelée résidus et une phase liquide appelée surnageant.

III. 3. 3. Effet de rapport pondéral sur la synthèse de MCM-41

Pour la synthèse des matériaux mésoporeux, nous avons adopté la fusion alcaline [3], qui consiste à extraire les espèces de Si et d'Al en mélangeant le verre usagé avec de l'hydroxyde de sodium dans un rapport en poids (1: 1,2) et chauffé à 550° C pendant 2 h sous air. La masse fondue obtenue a été refroidie à température ambiante et broyée. Après pesée, puis mélangée avec de l'eau déminéralisée dans des différents rapports pondéraux de (1: 2), (1: 4), (1: 6), (1: 8), (1: 10) et (1: 12) et ensuite agitée pendant une nuit à température ambiante. La

suspension résultante a été séparée par centrifugation pour obtenir le surnageant de verre résiduaire. Les différents surnageants ont été analysés par spectroscopie de Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).

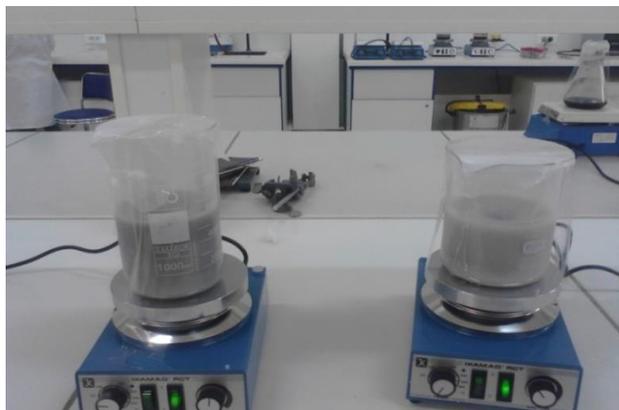


Fig. III. 3. Agitation du verre obtenu à partir de la fusion alcaline

III. 3. 4. Composition chimique de surnageant de verre usagé à différents rapports

Selon la composition chimique de surnageant de verre usagé déterminée par spectroscopie par torche à plasma (ICP-OES) pour les différents rapports pondéraux après la fusion alcaline de (1: 2), (1: 4), (1: 6), (1: 8), (1: 10) et (1 :12), on remarque que la quantité de silice dans le surnageant de verre usagé est plus importante pour le rapport pondéral (1: 6) qui est d'environ 26450 mg/l.

Tableau. III. 2. Compositions chimiques de surnageant de verre usagé différents rapports pondéraux par ICP-OES

Rapport pondérale	Eléments	Moyenne (mg/l)
(1 :2)	Na	56400
	Si	19450
	Al	249
(1 :4)	Na	64600
	Si	19300
	Al	141
(1 :6)	Na	54400
	Si	26450
	Al	145
(1 :8)	Na	57850
	Si	17700
	Al	216
(1 :10)	Na	37000
	Si	17700
	Al	225
(1 :12)	Na	31700
	Si	9525
	Al	122

III. 3. 5. Composition chimique de surnageant de verre usagé et bentonite de Maghnia

L'analyse ICP-OES (Tableau III. 3) révèle des différences entre le surnageant résultant des déchets de verre usagé et la bentonite de Maghnia comme référence [4]. La quantité de silice extraite par la méthode de fusion alcaline du verre usagé est d'environ 26450 mg/l, ce qui semble bien supérieur à celle extraite de la bentonite à 10600 mg/l dont l'écart est d'environ 46%. En revanche, la quantité d'aluminium extraite de la bentonite [4] est d'environ 645 mg/l, plus élevées que celle trouvée dans les déchets de verre usagé qui est de 145 mg/l. En se référant aux résultats précédents le verre usagé est plus riche en silice que la bentonite contrairement à l'aluminium.

Tableau. III. 3. Compositions chimiques de surnageant de bentonite et de verre usagé par (ICP-OES)

matériaux	Rapport pondérale	Élément	surnageant (mg/l)
Bentonite [3]	(1 : 6)	Na	56400
		Si	10600
		Al	645
Verre usagé		Na	54400
		Si	26450
		Al	145

III. 4. Synthèse de la phase MCM-41

Dans un MCM-41 typique [3], la procédure de synthèse est effectuée en milieu basique, à partir du surnageant de verre usagé a été donnée comme suite : une masse $m=0,867$ g de Cétyltriméthylammonium bromure ($C_{19}H_{42}NBr$), 15 ml d'eau déminéralisé et 0,75 g de NH_4OH aqueux ont été combinés avec 40 ml du surnageant extraite par le verre usagé (rapport 1 : 6), puis agités à température ambiante pendant 1 h. La procédure de cristallisation a été effectuée dans un réacteur en téflon qu'on met dans une étuve réglée à une température de $100^\circ C$ pendant 48 h. Les matériaux finaux obtenus à partir de verre usagé ont été filtrés, lavés, séchés et calcinés à $550^\circ C$ pendant 12 h sous air (vitesse de calcination : $3^\circ C/min$). La structure de ce nanomatériau obtenu a été caractérisée par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ainsi comparée par un MCM-41 synthétisé à partir d'une bentonite de Maghnia [3].

III. 5. Synthèse de la phase SBA-15 :

La synthèse du SBA-15 à partir du surnageant de verre usagé a été réalisée selon la procédure suivante : une masse $m=3,67\text{g}$ de pluronique (P123) dans 150 ml de HCl_{aq} (2 M) sont laissés sous agitation à la température ambiante. Ensuite, ils ont été combinés avec 100 ml du surnageant extrait par le verre usagé de rapport (1: 6). Le pH du mélange a été maintenu à $\text{pH}=4$ avec une solution de HCl. L'hydrogel a été laissé à température ambiante pendant une nuit.

La cristallisation a été effectuée dans un autoclave en téflon qu'on met dans une étuve réglée à 100°C pendant 72 h. Le matériau final obtenu a été ensuite filtré, lavé, séché et calciné à 550°C pendant 6 h sous air. La structure de ce nanomatériau a été caractérisée par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

III. 6. Caractérisation des matériaux synthétisés MCM-41 et SBA-15

III. 6. 1. Diffraction de rayons X (DRX) de WSG-MCM-41, Bent-MCM-41 et WSG-SBA-15

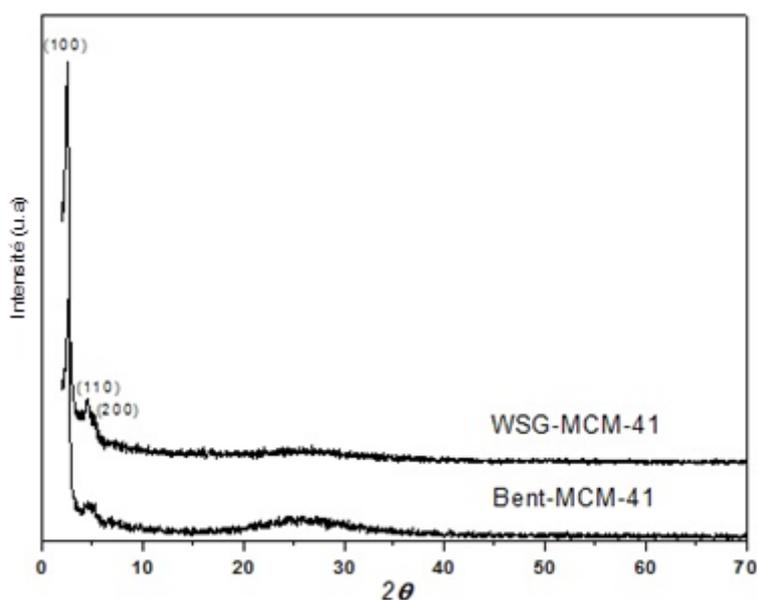


Fig. III. 4. Diagramme DRX de MCM-41 synthétisé à partir de verre usagé et de bentonite comme référence.

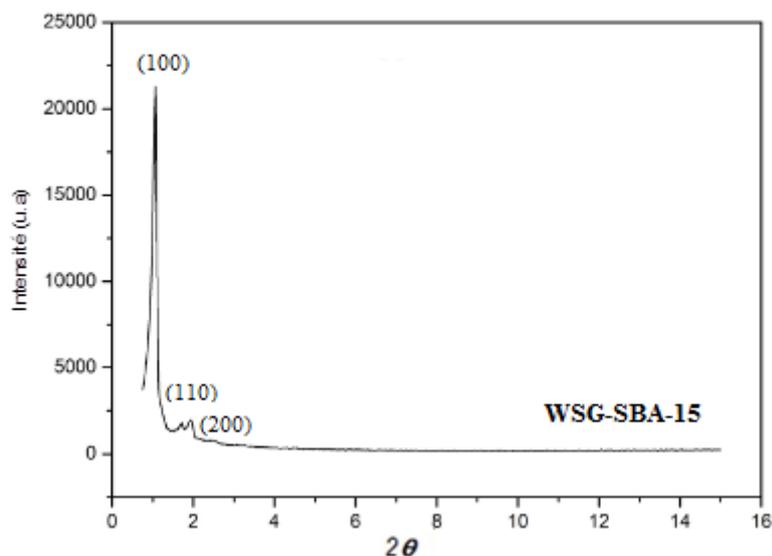


Fig. III. 5. Diagramme DRX de SBA-15 synthétisé à partir de verre usagé.

D'après les DRX de deux échantillons de la figure III. 4, on peut noter que l'échantillon synthétisé à partir de verre usagé présente une meilleure cristallinité par rapport à celui synthétisé à partir de la Bentonite [5]. Ceci est lié à la teneur en aluminium dans la charpente de Bent-MCM-41 qui est environ $\text{Si/Al}=16$ inférieure à celle-ci trouvée et dans la charpente du WSG-MCM-41 qui avoisine $\text{Si/Al}=182$ (Tableau III. 3) [4].

On conclut que les échantillons synthétisés à partir de verre usagé ne présentent aucun pic distinct supplémentaire. Il est connu que l'excès de Na^+ résultant de l'étape de fusion alcaline favorise la formation de zéolithes sur les mésopores. L'ajout d'acide H_2SO_4 durant l'étape de synthèse ajuste le pH du surnageant et réduit l'excès de Na^+ . Cependant, une apparition d'un gaussien est notée aux alentours de 2θ allant de 20° à 25° confirmant l'existence d'une phase de silice amorphe et montrant que la quantité de silice utilisée dans la synthèse pourrait être supérieure à la quantité nécessaire.

Le spectre de diffraction de rayon X du SBA-15 (Figure III. 5) synthétisés à partir du surnageant de verre usagé révèle l'existence d'un pic intense relative à la réflexion (100) et de deux autres pics moins intenses indexés (110) et (200). Ces pics correspondent à la structure mésoporeuse hexagonale symétrique $p6mm$ typique de SBA-15 [3, 5].

III. 6. 2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) de WSG-MCM-41, Bent-MCM-41 et WSG-SBA-15

Les images au MEB de la morphologie et de la taille des particules de MCM-41 synthétisé à partir de verre usagé (WSG-MCM-41), MCM-41 synthétisé à partir de bentonite de Maghnia (Bent-MCM-41) comme référence et SBA-15 synthétisé à partir de verre usagé (WSG-SBA-15) sont présentées dans les figures III. 6 et 7 respectivement.

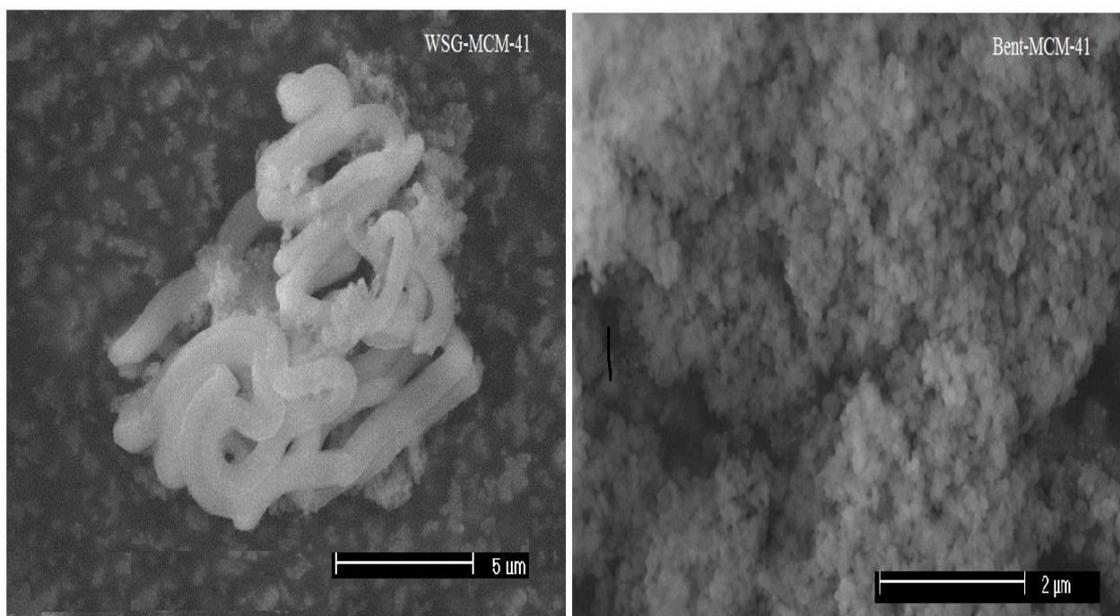


Fig. III. 6. MEB de l'échantillon MCM-41 à partir de verre usagé et de bentonite comme référence.

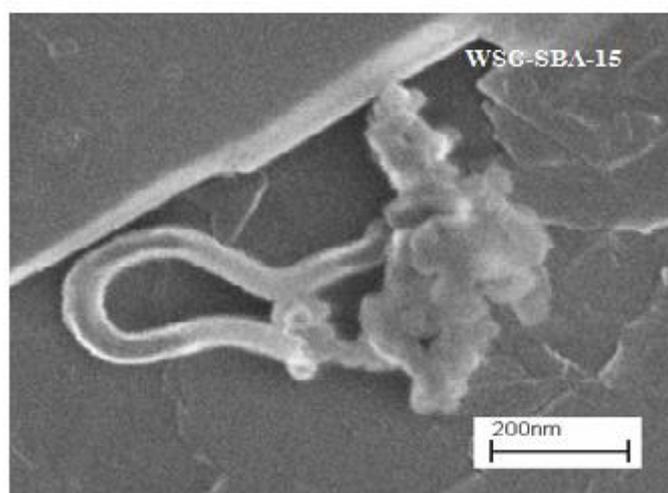


Fig. III. 7. MEB de l'échantillon SBA-15 à partir de verre usagé

L'échantillon WSG-MCM-41 (Figures III. 6) présente des fibres de silice ou des nanotubes. De toute évidence, les conditions expérimentales détaillées telles que les quantités de silice et d'aluminium et la concentration en acide dans la réaction d'auto-assemblage jouent un rôle important dans la détermination de la forme et de la taille des particules. La morphologie obtenue est similaire à celle trouvée par Adjdir et coll. [3] dans lesquels ils ont déclaré que lorsque la teneur en aluminium dans la charpente MCM-41 diminue, la morphologie obtenue tend à prendre la forme d'un nanotube. La morphologie de Bent-MCM-41, est plus sphérique que celle du nanotube, cela est dû à l'aluminium, qui semble bloquer les sites de polymérisation du Si, entraînant ainsi une croissance réduite dans toutes les dimensions.

L'image WSG-SBA-15 (Figures III. 7) présente la même morphologie que le WSG-MCM-41, cela peut s'expliquer par la faible teneur en aluminium due à la condition de synthèse.

Comme il est bien connu que le SBA-15 est synthétisé uniquement en milieu acide et dans ce milieu l'aluminium précipite pour donner $\text{Al}(\text{OH})_3$.

III. 7. Effet du rapport Si/Cu sur la synthèse de MCM-41

L'incorporation du cuivre dans la charpente du MCM-41 est effectuée par deux voies distinctes directe et indirecte ; la première consiste à l'introduire au cours de la synthèse (après la fusion alcaline) et la deuxième voie consiste à l'incorporer avec le verre usagé avant la fusion alcaline par différents rapports de $\text{Si}/\text{Cu} = 60 ; 80 \text{ et } 100$ respectivement.

Afin d'extraire la Si et l'Al pour la synthèse d'une MCM-41 à partir de verre usagé. On choisit toujours le processus de fusion alcaline à 550°C pendant 2 heures qui consistent à mélanger 40 g de verre usagé avec 48 g d'hydroxyde de sodium.

Le mélange de la fusion alcaline obtenue a été broyé et refroidi à la température ambiante puis mélangé avec de l'eau déminéralisée pour un rapport (1: 6) 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.

La synthèse de Cu-Si-MCM-41 à partir des six différents surnageants de verre usagé, issu des deux voies, a été réalisée selon le procédé décrit par les chercheurs [3]. L'hydrogel obtenu du mélange de surnageant avec le tensio-actif a été cristallisé à 100°C pendant 48 h.

Les matériaux finaux obtenus à partir de verre usagé ont été filtrés, lavés, séchés et calcinés à 550°C pendant 12 h sous air (vitesse de calcination $3^\circ \text{C}/\text{min}$). La structure de ces nanomatériaux obtenus de verre usagé ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, N_2 adsorption-désorption et infra-rouge de transformation de Fourier.

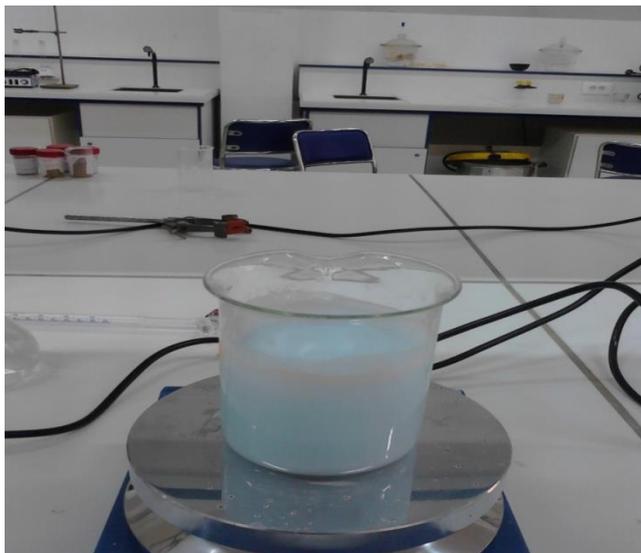


Fig. III. 8. Formation de l'hydrogel pour la synthèse du Cu-Si-MCM-41

III. 7. 1. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de verre usagé

Les spectres de diffraction des rayons X de la Cu-Si-MCM-41 synthétisés par la voie directe (incorporation de cuivre au cours de la synthèse lors de la formation de l'hydrogel) et indirecte (incorporation de cuivre avant la fusion alcaline) préparée avec différents rapports de masse Si/Cu (60,80 et 100) sont représentés respectivement dans la figure III. 9 et 10. Les diagrammes de DRX des nanomatériaux Cu-Si-MCM-41 présentent des réflexions (100), (110) et (200) typiques à une structure hexagonale unidimensionnelle du type MCM-41 mésoporeuse [6].

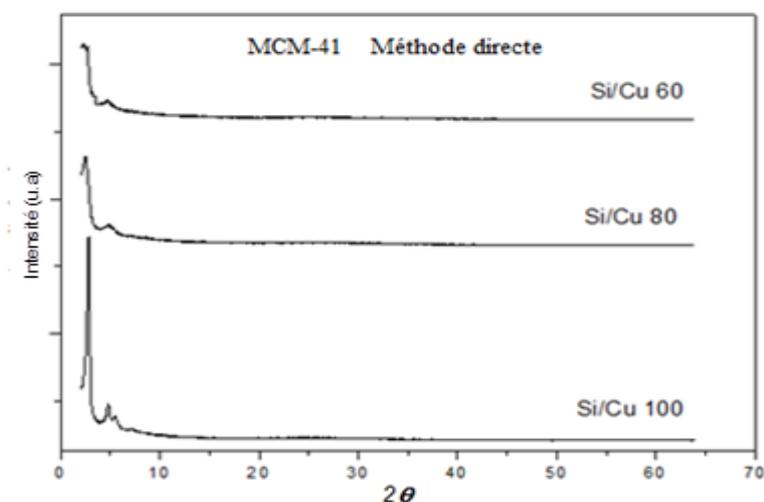


Fig. III. 9. Diffractogramme de rayons X de Cu-Si-MCM-41 synthétisée par le verre usagé par la méthode directe.

Les spectres de diffraction des rayons X de la Cu-Si-MCM-41 sont représentés dans la figure III. 9. Le pic (100) le plus intense apparaît dans l'intervalle de 2 θ de 2 et 10°, les autres pics apparaissent sous forme de bosse étalée du fait de la participation de cuivre dans la formation de la phase ordonnée. Donc, l'apparition de ces sous-pics (110) et (200) témoigne de la meilleure cristallinité de notre matériau.

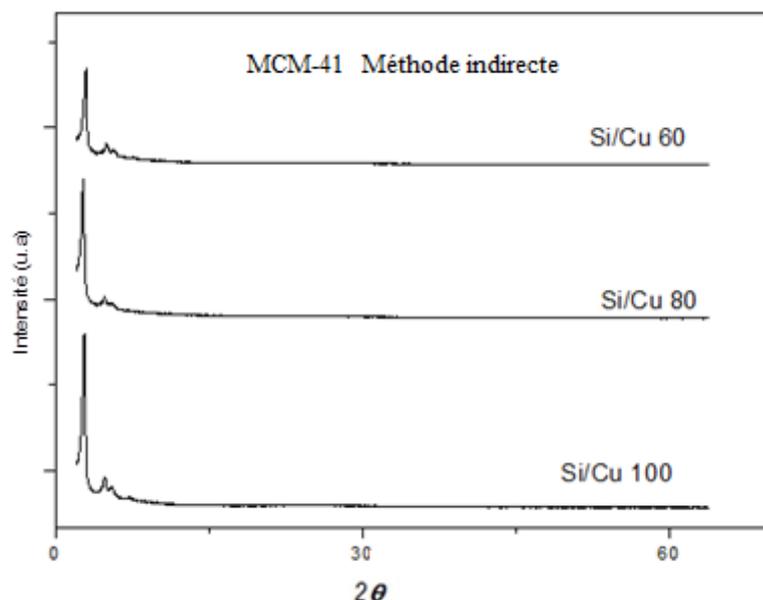


Fig. III. 10. Diffractogramme des rayons X de Cu-Si-MCM-41 synthétisée par le verre usagé par la méthode indirecte.

D'après les résultats obtenus des différents spectres de diffraction des rayons X des MCM-41 (Figure III. 10), on remarque la présence d'un arrangement des pics distinctifs d'une MCM-41.

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

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

Tableau. III. 4. Les différents paramètres calculés de Cu-Si-MCM-41 synthétisé par les deux voies directe et indirecte.

Cu-Si-MCM	a_0 (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)	E_p (nm)
Direct					
Si/Cu = 100	3,60	1100	0,77	3,00	0,60
Si/Cu = 80	4,02	984	0,72	3,50	0,52
Si/Cu = 60	4,39	906	0,71	3,77	0,62
Indirect					
Si/Cu = 100	3,57	1145	0,79	3,10	0,47
Si/Cu = 80	3,75	997	0,74	3,20	0,55
Si/Cu = 60	3,43	1180	0,80	3,00	0,43

Selon les résultats du tableau. III. 4 de la méthode directe ; le nanomatériau correspond au rapport Si/Cu = 100 présente une unité de maille $a_0 = 3,60$ nm contrairement au nanomatériau qui correspond au rapport de Si/Cu = 80 qui possède une unité de maille de l'environ $a_0 = 4,02$ nm nettement supérieure. Le nanomatériau qui correspond au rapport Si/Cu = 60 présente une unité de maille la plus élevée qui avoisine le 4,39 nm. Cette différence peut être attribuée à la longueur de la liaison Cu-O qui égale 1,95 °A supérieur à celle de Al-O 1,922 °A.

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

A partir des résultats obtenus (Tableau III. 4) les valeurs de l'unité de maille des nanomatériaux synthétisés par la méthode indirecte à différents rapports de Si/Cu (60, 80 et 100) sont presque identiques 3,43 nm, 3,75 nm et 3,57 nm respectivement. Contrairement aux nanomatériaux synthétisés par la méthode directe à différents rapports de Si/Cu (60, 80 et 100) la croissance de l'unité de maille des nanomatériaux ne suit pas la progression du rapport de masse Si/Cu.

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

III. 7. 2. N₂ adsorption-désorption isotherme du MCM-41 à partir de verre usagé

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 de verre usagé synthétisé à 100° C est présentée dans la figure III. 11. L'isotherme est du type IV selon la classification de l'UIPAC. L'étape de condensation capillaire et de structure mésoporeux correspondant au point d'inflexion (B) est liée au diamètre de pores. La surface spécifique du nanomatériau synthétisé à partir du verre usagé par la méthode directe est d'environ 1100 m²/g, 984 m²/g et 906 m²/g pour les rapports Si/Cu= 100, 80 et 60 respectivement (tableau III. 4). L'existence d'une hystérésis est due à la condensation capillaire des grands mésopores existant dans l'espace inter-particulaire [7]. Les diamètres des pores du MCM-41 synthétisé à partir du verre usagé à des rapports Si/Cu= 60, 80 et 100 sont 3,77 nm, 3,50 nm et 3 nm respectivement. Le volume poreux est compris entre 0,71 et 0,77 cm³ g⁻¹ dans le domaine des nanomatériaux.

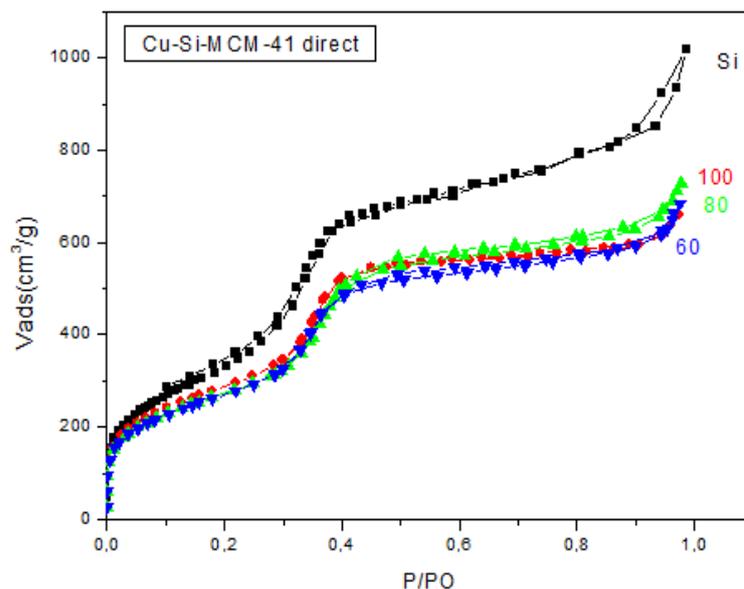


Fig. III. 11. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode directe.

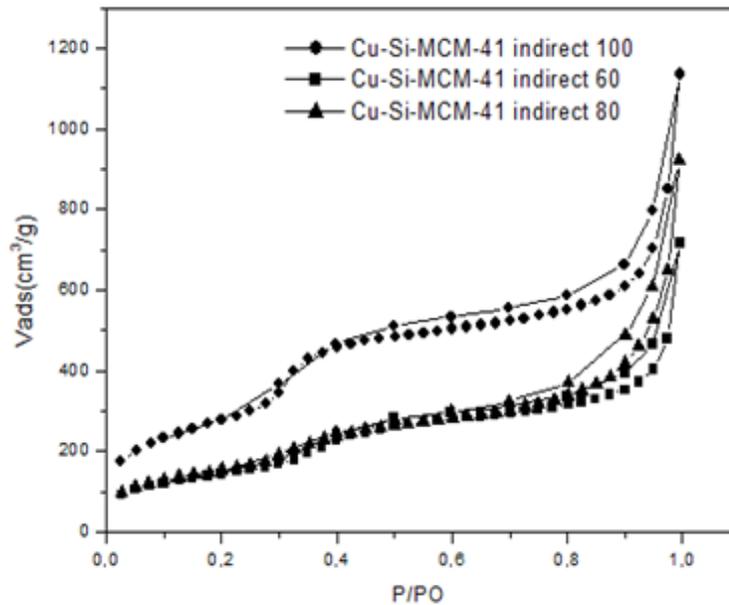


Fig. III. 12. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode indirecte.

La figure III. 12 présente l'isotherme de la Cu-Si-MCM-41 synthétisé à partir du verre usagé par voie indirecte. D'après les résultats du tableau III. 4, on remarque qu'il y a une contradiction entre la voie directe et la voie indirecte. Dans la voie indirecte, la surface spécifique est supérieure pour le rapport Si/Cu=60 et elle est d'environ de 1180 m²/g contrairement que dans l'autre voie. Cette dernière est importante pour le rapport Si/Cu = 100. Pour les autres rapports 100 et 80, la surface spécifique du composite synthétisé à partir du verre usagé par la voie indirecte est respectivement d'environ de 1145 m²/g, 997 m²/g. Il a été observé une augmentation de surface pour tous les rapports.

Concernant les diamètres des pores de notre matériau, on observe une diminution de ce dernier par rapport au diamètre de la voie directe, pour les rapports Si/Cu= 60 et 80 il est d'environ de 3,00 nm pour le 60, et 3,20 nm pour le rapport 80, cependant il augmente pour le rapport Si/Cu = 100 est égale 3,10 nm.

Pour le volume poreux, il existe une augmentation pour tous les rapports de la voie indirecte. Le volume dans ce cas est supérieur pour le rapport 60, il est égale 0,80 cm³/g, pour le rapport 100 il est d'environ de 0,79 cm³/g, et 0,74 cm³/g pour le rapport de Si/Cu = 80.

III. 7. 3. Les spectres IR de Cu-Si-MCM-41

La méthode ATR-FT-IR a été particulièrement adaptée aux matériaux mésoporeux, tels que MCM-41, la figure III. 13 représente le spectre FTIR enregistré pour le Cu-Si-MCM-41.

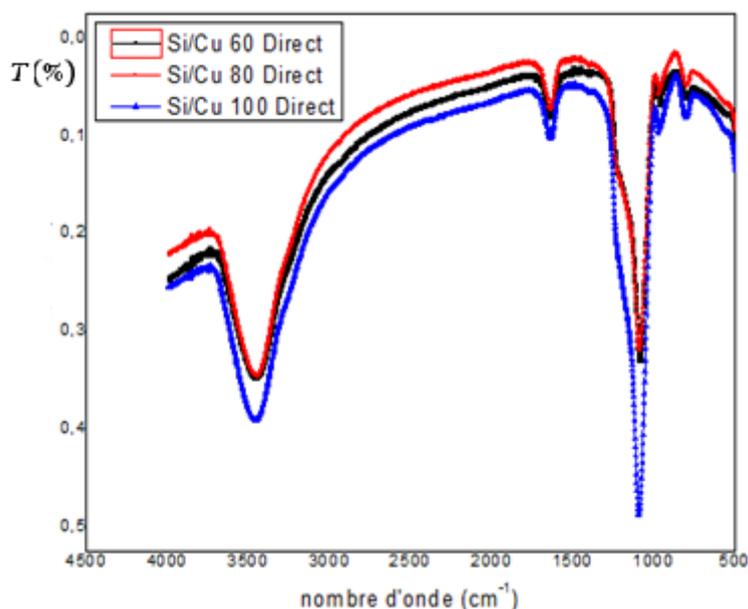


Fig. III. 13. Spectre IR de différents rapports 60,80 et 100 par la synthèse directe.

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

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

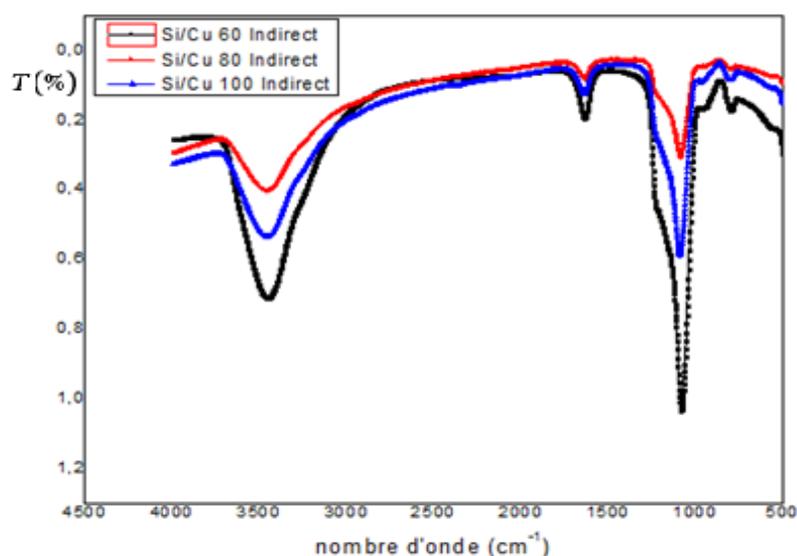


Fig. III. 14. Spectre IR de différents rapports 60.80 et 100 par la synthèse indirecte.

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

Le spectre précédent (Figure III. 14) présente les différentes bandes caractéristiques de Cu-Si-MCM-41 qui synthétiser par différents rapports 60, 80 et 100 avec la voie indirecte et les différentes régions où situés ces bandes.

On remarque l'existence des bandes intense dans la région entre 980 et 1025 cm^{-1} , qui la bande qui signifie à un antisymétrique étirement de la liaison Si-O-Si et Si-O-Cu pour les trois rapports, une autre bande apparie dans la région situe entre 600 et 800 cm^{-1} indique la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si et l'autre liaison Si-O-Cu.

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

III. 8. Préparation de MCM-41 contenant différents rapports de 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 différents rapports massique (5% 10% 15% 20% et 25%).
- L'addition goutte à goutte de surnagent au mélange précédant poursuivi de quelque goutte d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une brusque précipitation des espèces siliciques, le gel obtenu est ensuite placé dans l'étuve à 100° C pendant 48 h.
- La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide jaune filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le solide est encore séché à l'étuve.

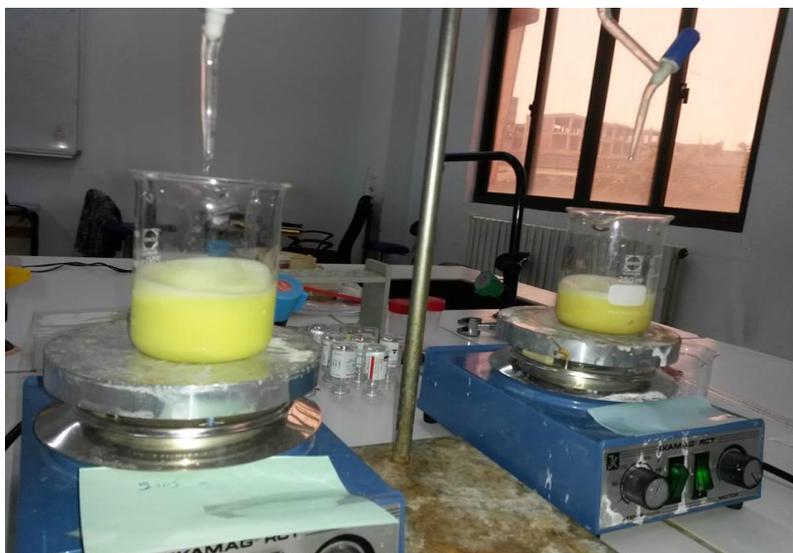


Fig. III. 15. Synthèse du nanomatériau MCM-41-Sox

La structure de ces nanomatériaux obtenus pour les différents rapports massiques (5% 10% 15% 20% et 25%) a été caractérisée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

III. 8. 1. Diffraction des rayons X (DRX) de MCM-41-Sox

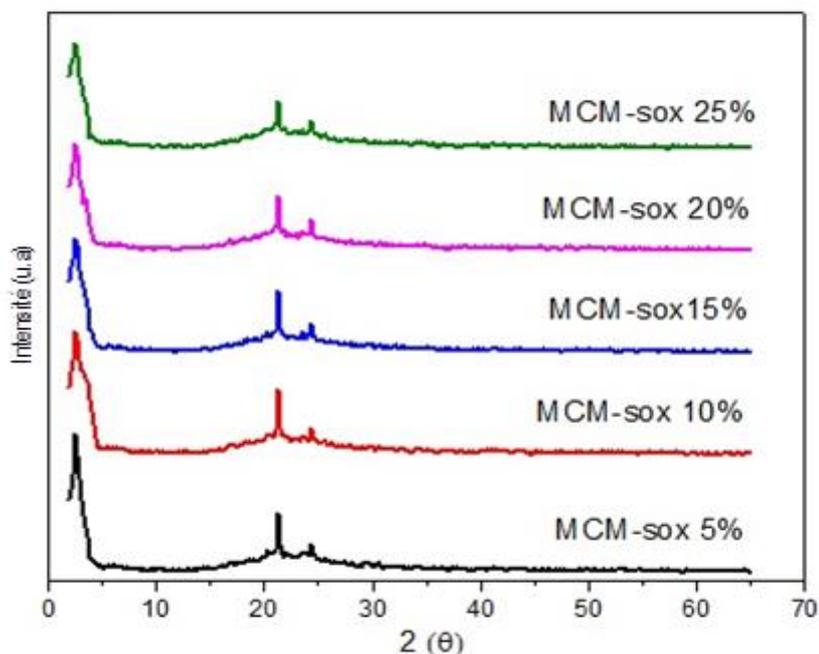


Fig. III. 16. DRX du MCM-41 avec différents rapports de masse Sox.

Les schémas de diffraction des rayons X sur poudre de MCM-41-Sox synthétisé à partir de verre usagé à différents rapports de la molécule *acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate* (Sox) (5% 10% 15% 20% et 25%) sont illustrés à la figure III. 16.

Le Diffractogramme DRX de tous les échantillons présente un ordre cristallin supérieur et présente les mêmes réflexions, qui les consistent en une pic très fort (100) et deux réflexion faibles correspondant à (110) et (200) à 2θ , qui situé entre 2° et 6° . La réflexion (100) qui caractérise de la phase hexagonale de MCM-4 a été observée dans les diagrammes de rayons X aux angles faibles [3, 8, 9].

III. 8. 2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier de MCM-41-Sox

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

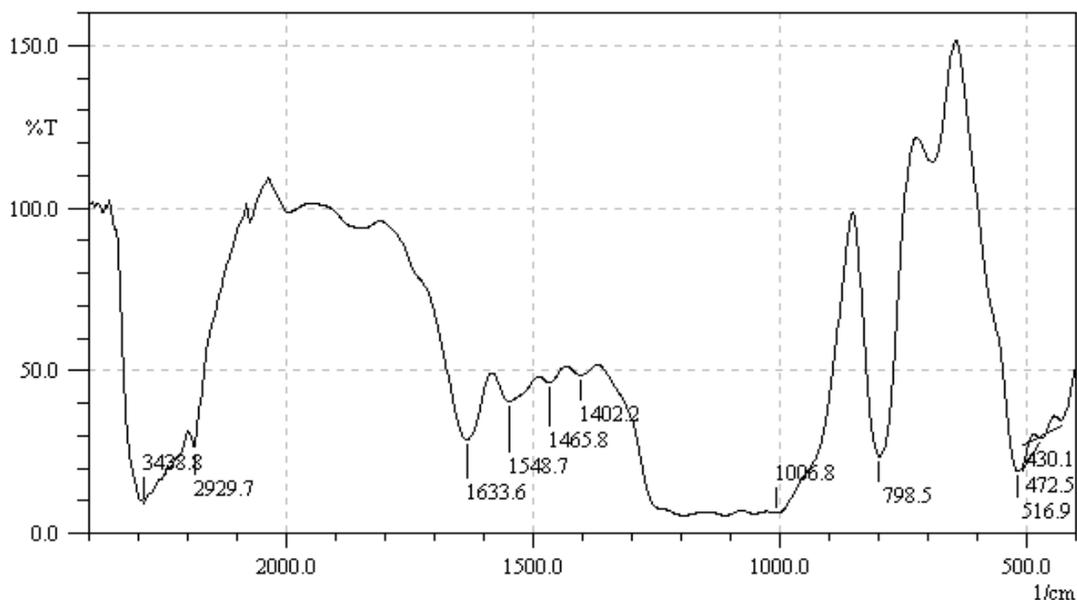


Fig. III. 17. Spectre IR du nanomatériau MCM-41 calciné (C)

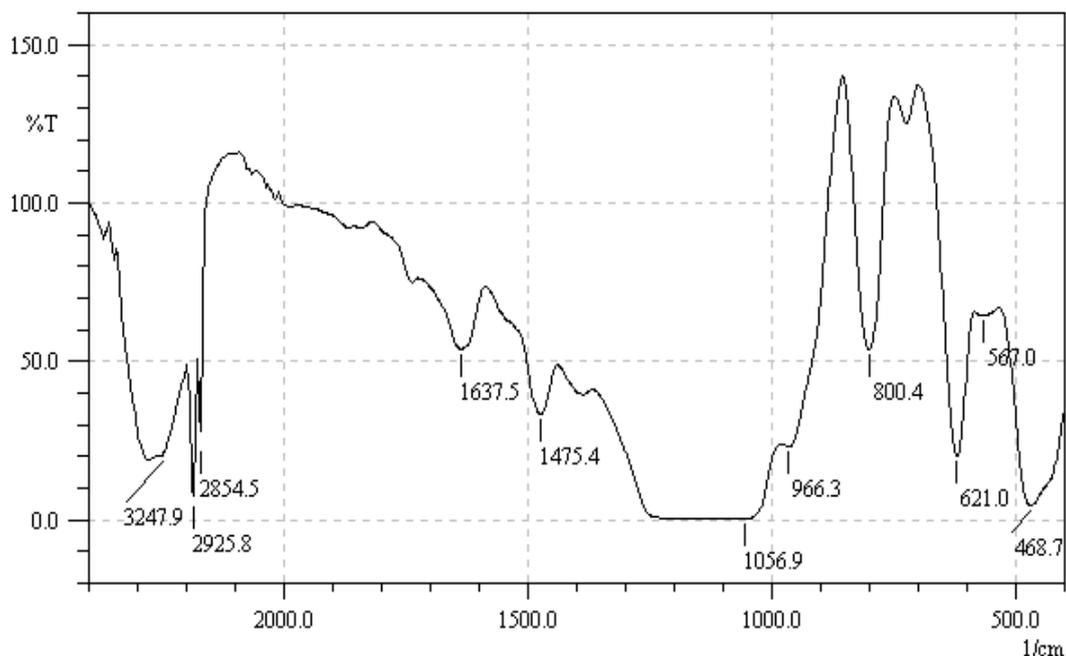


Fig. III. 18. Spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC)

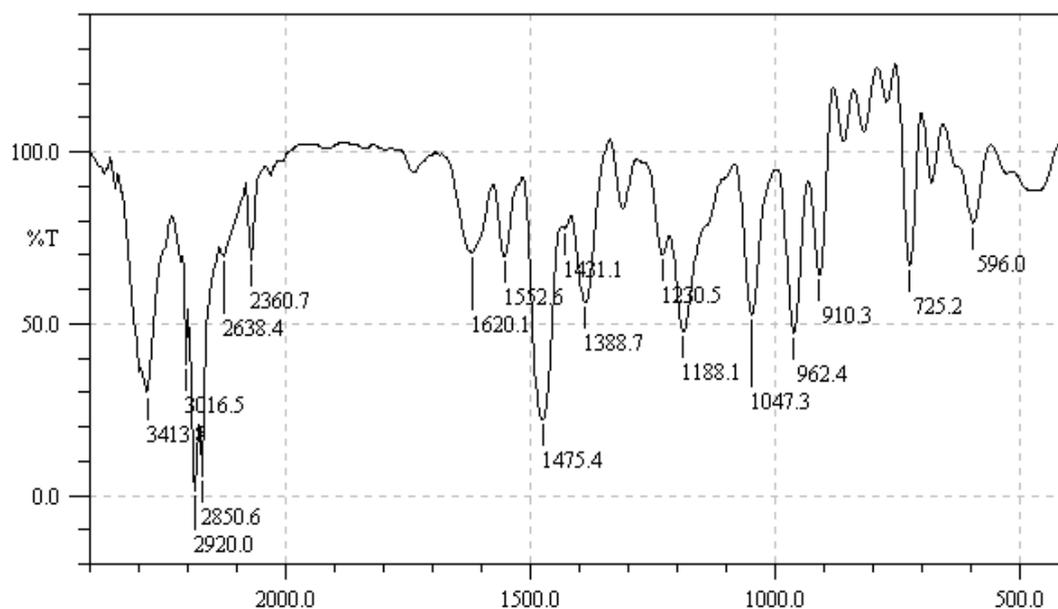


Fig. III. 19. Spectre IR du mélange (CTAB-Sox)

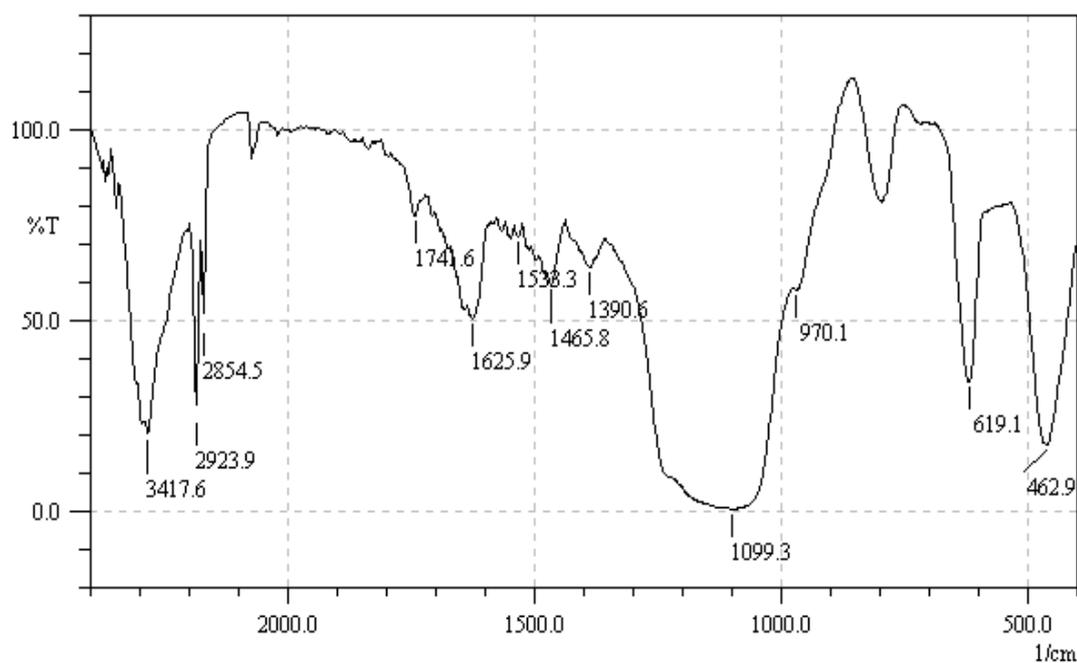


Fig. III. 20. Spectre IR du nanomatériau (MCM-41-Sox)

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 illustré ci-dessus (Figure III. 17) 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) [10].

Le mode de vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées provoquent ainsi l'apparition d'une bande moyenne vers $1633,6\text{ cm}^{-1}$. 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 [11].

De plus, le spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC) indiqué dans la figure III. 18 présente les mêmes bandes que celles du nanomatériau calciné plus l'apparition des nouvelles bandes de C-H aliphatique attribuant au tensio-actif cetyltriméthylammonium de bromure (CTAB).

- Les groupes alkyles donnent une absorption intense dans la région $2925,8\text{ cm}^{-1}$ et $2854,5\text{ cm}^{-1}$, elle est liée à la vibration d'élongation de la liaison C-H des molécules tensio-actif. La bande forte et intense vers $1475,4\text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation angulaire.

Par ailleurs, le spectre IR du CTAB-Sox illustré dans la figure III. 19 montre l'existence de mêmes bandes mentionnées dans la figure III. 18 des molécules tensio-actif et l'apparition d'autres bandes appartient 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 de Sox. En revanche, l'apparition des bandes intense comprise entre $2850\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la liaison C-H tri et tétragonal des molécules tensio-actifs et d'*acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate* (Sox).
- La bande d'absorption intense vers 1620 cm^{-1} correspond à la liaison C=C du cycle aromatique de la molécule Sox [12].
- Une autre bande vers 1388 cm^{-1} s'accorde au groupement ammonium du surfactant(CTAB).

La figure III. 20 représente MCM-41-Sox, en basant sur les différentes bandes obtenues dans les spectres IR précédents et en comparant avec celui qui correspond à MCM-41-Sox, l'insertion du ligand Sox dans les pores durant la synthèse des MCM-41 est confirmée.

III. 9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux type MCM-41 qui sont préparés à partir de verre usagé et bentonite de Maghnia comme référence, on conclut que :

- La quantité de silice extraite par la méthode de fusion alcaline du verre usagé est bien supérieure à celle extraite de la bentonite dont l'écart est d'environ 46%.
- Les Diffractions des rayons X montrent que l'échantillon synthétisé à partir de verre usagé présente une meilleure cristallinité par rapport à celui synthétisé à partir de bentonite, ceci est lié à la teneur en aluminium.

Nous avons étudié aussi l'influence de la méthode d'incorporation du cuivre à différents rapports dans la structure et la texture poreuse de la MCM-41.

- ❖ Une première caractérisation, nous a permis de choisir le protocole de synthèse indirecte.
- ❖ Une analyse rigoureuse des différents résultats obtenus, en réalisant l'incorporation du cuivre à différents rapports dans la charpente de la MCM-41, a permis de mettre en valeur certains aspects très importants à savoir :
 - Les méthodes d'investigation ont établi clairement l'originalité de la technique d'incorporation du cuivre dans la charpente de la MCM-41 avec une bonne organisation de la structure (d'après l'analyse par DRX).
 - La variation du rapport Si/Cu influe directement sur la structure poreuse. Pour que l'incorporation ne détruise pas la structure mésoporeuse, il faut que ce rapport soit à environ 60. D'après les analyses par DRX, l'incorporation du cuivre par la méthode indirecte donne une meilleure structure que l'incorporation du cuivre par la méthode directe cela est dû probablement à la nature chimique et la teneur du cuivre dans la charpente.
 - L'analyse par adsorption d'azote à 77K sur le Cu-Si-MCM-41 direct et indirect nous révèle que les différentes isothermes sont de type IV selon la classification de Brunauer qui caractérise les matériaux mésoporeux. La distribution des pores correspondant à Cu-Si-MCM-41 directe et indirecte est serrée et centrée, ceci est en accord avec la DRX qui a montré que les matériaux Cu-Si-MCM-41 directe et indirecte sont mieux structurés.
 - Le matériau mésoporeux a été ensuite greffé par une molécule organique *acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox)* sous forme MCM-41-Sox à différents rapports qui possédant des propriétés complexantes spécifiques.

Références du chapitre III

- [1] O. Jarjays, S. Hamman, F. Sarrazin, T. Benaïssa, and G. B. Claude, "Thermodynamic and kinetic studies of the aqueous complexation of gallium (III) and 5-fluoro-8-hydroxyquinoline by ^{19}F NMR spectroscopy," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 361-366, 1998.
- [2] J.-C. LEHMANN, "Formulation du verre et produits verriers," 2010.
- [3] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, F. Friedrich, T. Scherer, and P. Weidler, "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source," *Applied Clay Science*, vol. 46, pp. 185-189, 2009.
- [4] M. Adjdir, C. K. Bendeddouche, H. Benhaoua, M. Kaid, M. Karmaoui, M. Boudinar, and P. G. Weidler, "Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, pp. 385-390, 2015.
- [5] T. Ali-Dahmane, M. Adjdir, R. Hamacha, F. Villieras, A. Bengueddach, and P. G. Weidler, "The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, pp. 1-6, 2014.
- [6] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938/02/01 1938.
- [8] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, and J. Klinowski, "Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 1018-1024, 1995.
- [9] J. S. Beck, J. Vartuli, W. J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. H. Olson, E. Sheppard, and S. McCullen, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [10] M. Villegas, L. Garcia-Uriostegui, O. Rodríguez, I. Izquierdo-Barba, A. Salinas, G. Toriz, M. Vallet-Regí, and E. Delgado, "Lysine-grafted MCM-41 silica as an antibacterial biomaterial," *Bioengineering*, vol. 4, p. 80, 2017.

- [11] S. V. Sirotn, I. F. Moskovskaya, and B. V. Romanovsky, "Synthetic strategy for Fe-MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 971-980, 2011.
- [12] Y. Fazaeli, M. M. Amini, E. Mohajerani, M. Sharbatdaran, and N. Torabi, "Grafting aluminum (III) 8-hydroxyquinoline derivatives on MCM-41 mesoporous silica for tuning of the light emitting color," *Journal of colloid and interface science*, vol. 346, pp. 384-390, 2010.



**Adsorption de
 Cu^{2+} et Fe^{2+}
par MCM-41-Sox**

IV. 1. Introduction

Le but de ce chapitre, est d'étudier l'adsorption du Cu (II) et Fe (II) choisi comme des métaux lourds toxiques à partir d'une solution synthétisée, sur la matrice mésoporeuse préparée et caractérisée dans la partie précédente. Nous avons en premier lieu, évalué l'efficacité de l'élimination du Cu (II) et Fe (II) avec le matériau mésoporeux hybride MCM-14-Sox à la température ambiante (25°C), de sorte à déterminer la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés au processus d'adsorption. Ainsi, obéir aux exigences d'une simulation d'une application réelle de ce phénomène et bien répondre étroitement à ce concept. Nous nous intéressons, par la suite, à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption de l'ion le plus éliminé Fe (II). Plusieurs paramètres influencent le processus d'adsorption : effet du pH, temps de contact, masse de MCM-Sox, la sélectivité et la concentration initiale en métal.

IV. 2. Protocole expérimental du processus d'adsorption

L'étude a porté sur l'adsorption en solutions synthétiques diluées de deux métaux Fe (II) et Cu (II). La concentration résiduelle du métal a été déterminée par la mise en solution aqueuse d'une masse précise d'adsorbant hybride (MCM-41-Sox) de concentration connue en métal à partir du spectromètre d'absorption atomique (SAA). L'équilibre de l'adsorption a été réalisé en faisant varier : la concentration initiale du métal, le temps de contact (de 0 à 360 min), rapport de masse d'adsorbant (de 5 à 25%), le pH (3-8) à température de 25°C . Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à 6000 tr/min. Les filtrats sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Les quantités adsorbées ont été calculées à l'aide de l'équation suivante Eq. 1 :

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) * V / m \quad \text{Eq (1)}$$

Où : C_0 et C_{eq} sont respectivement les concentrations initiale et finale à l'équilibre de l'ion métallique (mg/L), V est le volume de la solution métallique et m est la masse de l'adsorbant (g).

En outre le pourcentage d'adsorption est calculé en utilisant l'équation suivante Eq. 2 :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad \text{Eq (2)}$$

IV. 2. 1. Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration utilisant le spectromètre d'adsorption atomique (SAA).

Les mesures de l'absorbance de deux métaux, le cuivre et le fer par le matériau mésoporeux MCM-41-Sox, ont été réalisées en préparant une solution mère d'une concentration 100 ppm de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 1000 ml d'eau distillée. La courbe obtenue est montrée sur la figure IV. 1.

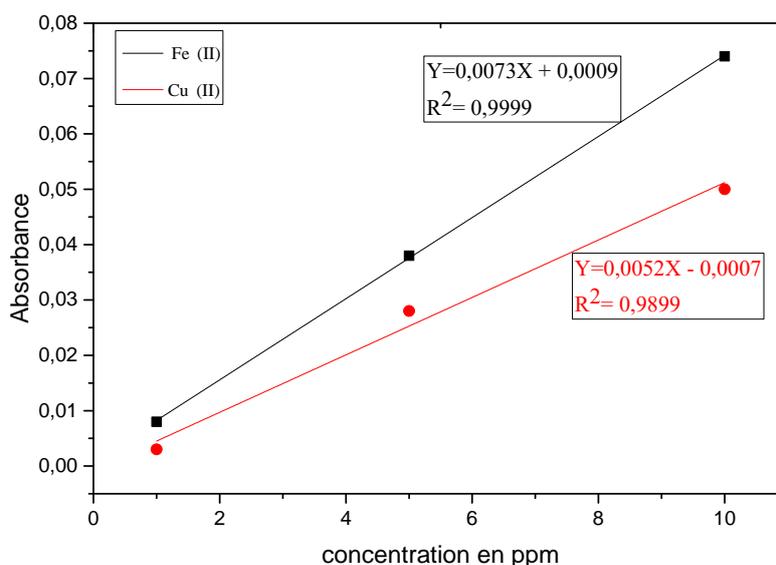


Fig. IV. 1 Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe (II) assimilé en noire ; Cu (II) assimilé en rouge) à 25°C

IV. 2. 2. Effet du pH sur l'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

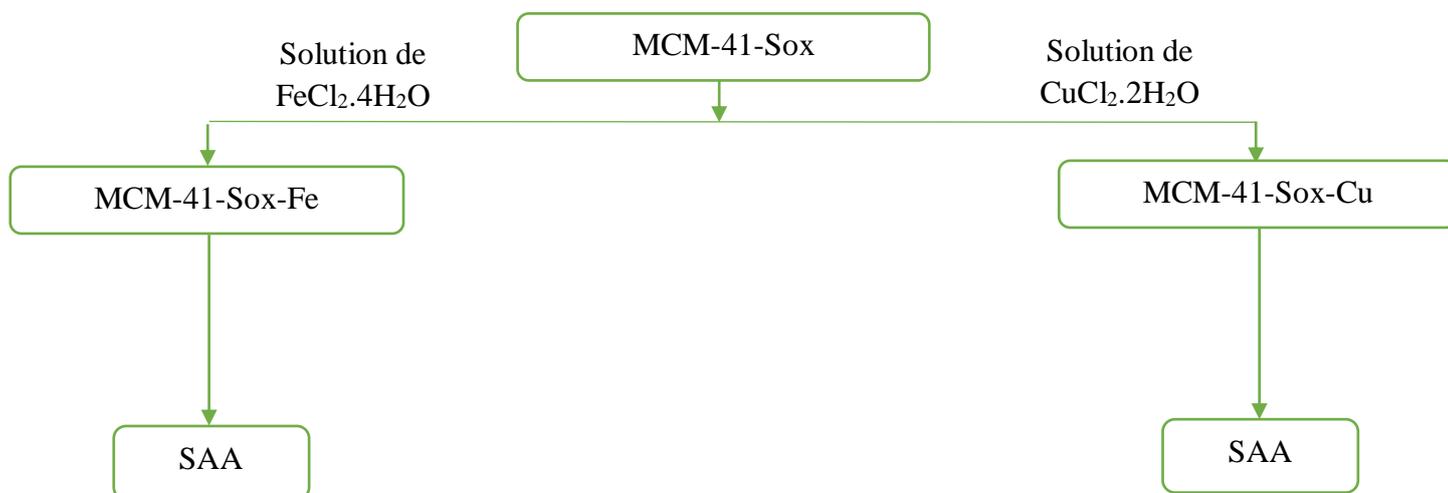
Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption des métaux lourds existant dans les solutions aqueuses [1, 2]. En effet, Les tests ont été effectués dans un volume de 10 mL d'une solution de concentration désirée 100 mg/L de Cu (II) et Fe (II) en mettant une masse de 0,1 g MCM-41- Sox à une température ambiante pendant 24 heures. Le pH a été ajusté par l'ajout de la solution du HCl (0,1 M) ou du NaOH (0,1 M) afin de s'adapter à la valeur souhaitée. Nous avons étudié l'effet du pH compris dans les gammes de 3 à 6 et de 3 à 8 pour le Cu (II) et le Fe (II) respectivement, afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de ces métaux.

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

Tableau. IV. 1. Constantes du produit de solubilité de hydroxy de fer et de cuivre à 25 °C.

$K_S \text{ Fe(OH)}_2$	$7,9 * 10^{-15}$	$[\text{Fe}^{++}] = 0,1\text{g/L} = 5*10^{-4} \text{ mol/L}$	pH 8,5
$K_S \text{ Cu(OH)}_2$	$1,6 * 10^{-19}$	$[\text{Cu}^{++}] = 0,1\text{g/L} = 5,87*10^{-4} \text{ mol/L}$	pH 6,2

Effet du pH des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox



Les pourcentages d’adsorption du cuivre (II) et du fer (II) en fonction du pH d’équilibre (pH_e) sont résumés dans le tableau IV. 2.

Tableau. IV. 2. Effet du pH sur le rendement d’adsorption de Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

pH	3	4	5	6	7	8
R% Cu (II)	55,25	96,35	53,46	48,53	/	/
R% Fe (II)	66,03	98,29	76,85	81,67	70,27	74,87

Le taux d’élimination modéré a été observé à un pH de 3 est de 55,25% et 66,03% respectivement pour le Cu (II) et le Fe (II) respectivement. À pH=4, nous notons une augmentation exponentielle de l’adsorption de ces métaux, l’adsorption du cuivre (II) et fer

(II) atteint 96,35% et 98,29%. Le fer a présenté la plus grande adsorption sur l'adsorbant MCM-41- Sox en raison de leur taille et leur rayon ionique, où les ions de Cu (II) et Fe (II) présentent des rayons ioniques d'environ 73 pm de 70 pm. L'écart de l'adsorption entre le cuivre (II) et le fer (II) devient d'autant plus grand que le pH augmente.

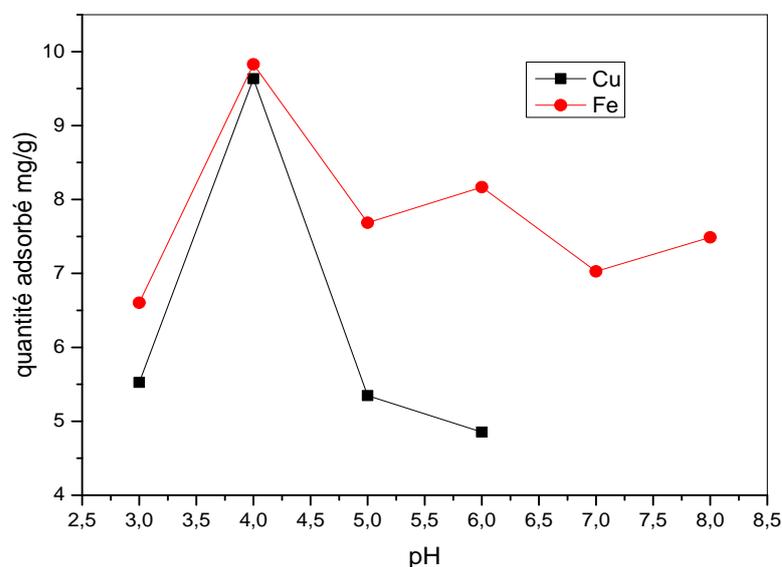


Fig. IV. 2. Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques Cu (II), Fe (II) sur MCM-41-Sox

La figure IV. 2 montre que les quantités adsorbées des ions de cuivre (II) et fer (II) sont influencés par le pH. À pH très acide =3, nous remarquons des faibles quantités adsorbées. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions H_3O^+ entrent en compétition avec les ions métalliques chargés positivement sur les sites d'adsorption du matériau poreux [3]. Une augmentation des quantités adsorbées est remarquée quand le pH augmente à pH 4, et par la suite, la concentration en ions H_3O^+ diminue. Il est à noter que cette augmentation est plus remarquable pour les ions du fer ce qui prouve la grande affinité de ce type de matériau MCM-41-Sox vis-à-vis de cet ion. Le pH optimal pour une adsorption complète des ions de cuivre (II) et fer (II) est pH=4.

IV. 2. 3. Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

Étant donné que l'effet du temps de contact joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de MCM-41-Sox (0,1 g) dans des volumes (10 ml) des solutions de fer (II) et cuivre (II) dont la concentration initiale est de 100 mg/L. Ces expériences sont réalisées dans des intervalles de temps allant de 05 minutes jusqu'à 360 minutes. L'ajustement de pH a été fixé à $\text{pH}_i=4$ à

température ambiante. La figure IV. 3 montres l'évolution de l'élimination de deux métaux en fonction du temps de contact.

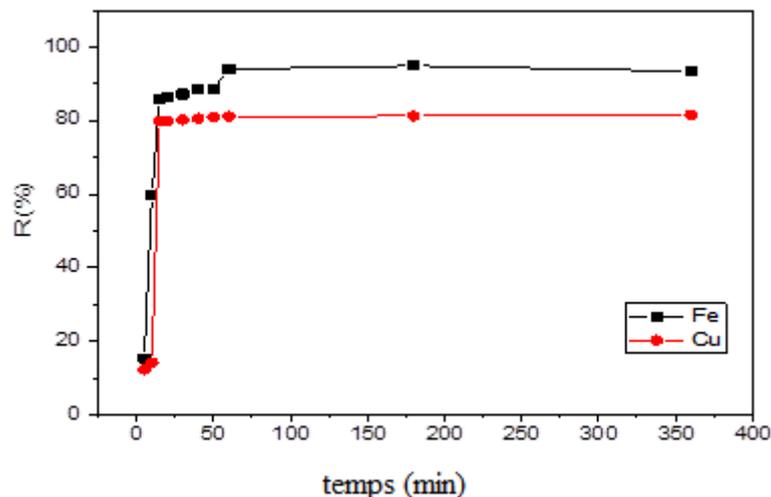


Fig. IV. 3. Effet du temps de contact sur adsorption des ions métalliques Cu (II), Fe (II) sur MCM-41-Sox.

L'analyse des courbes montre que le taux d'adsorption de deux métaux augmente rapidement avec le temps de contact dès les premières minutes puis se stabilise afin d'atteindre l'équilibre dans 60 min. le maximum d'adsorption est atteint avec un rendement d'adsorption d'environ 93,87% pour le Fe (II) et 81,41% pour le Cu (II). Par conséquent, le temps sera fixé pour le temps de contact de l'adsorbant-adsorbât pour la suite des expérimentations.

IV. 2. 4. L'étude cinétique d'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

L'étude cinétique obtenue pour le processus d'adsorption a été réalisée à l'aide de deux modèles, dont les modèles du pseudo-premier ordre de Lagergen (Eq. 3) [4] et pseudo-second ordre (Eq. 4) [5] sont décrits ci-dessous utilisant les équations suivantes [6] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Eq (3)}$$

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad \text{Eq (4)}$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t ; K_1 et K_2 sont respectivement les constantes de vitesses du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (min^{-1} , min g/mg) et t est le temps (min).

Nous avons tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour le pseudo 1^{er} ordre (Figure IV. 4), et t/q_t en fonction du temps (t) pour le 2^{ème} ordre (Figure IV. 5). Les valeurs des

constantes de vitesse K_1 et K_2 ainsi que les coefficients de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau IV. 3.

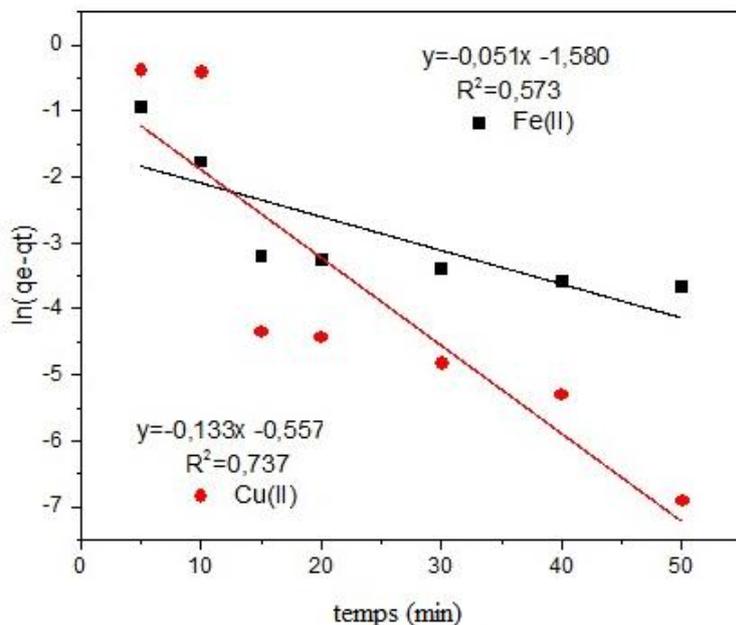


Fig. IV.4. Modélisation de la cinétique d’adsorption des ions métalliques étudiés sur l’adsorbant MCM-41-Sox selon le pseudo 1^{er} ordre

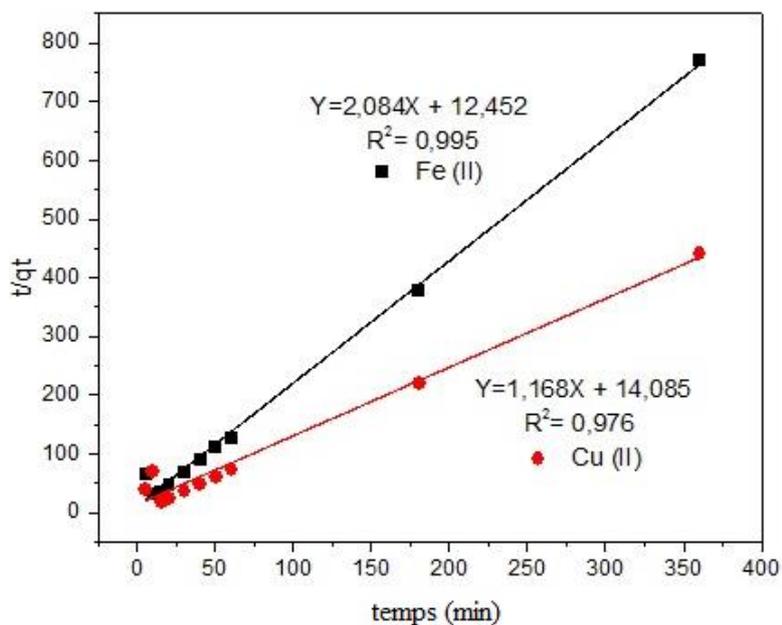


Fig. IV. 5. Modélisation de la cinétique d’adsorption des ions métalliques étudiés sur l’adsorbant MCM-41-Sox selon le pseudo 2^{ième} ordre

Tableau. IV. 3. Paramètres cinétiques selon le pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre.

Ions métalliques	C_0 (mol/l)	R_1^2	K_1 (mn^{-1})	R_2^2	K_2 ($\text{g.mn}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)	$q_{e,\text{th}}$ (mg/g)	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)
Cu (II)	$5,87 \cdot 10^{-4}$	0,737	0,133	0,974	0,249	0,470	0,479
Fe (II)	$5,03 \cdot 10^{-4}$	0,573	0,051	0,995	0,096	0,811	0,856

Les figures IV. 4 et IV. 5 montrent que la linéarisation des équations cinétiques donne des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre (voir le tableau IV. 3). Ce qui confirme que l'adsorption de deux ions métalliques sur l'adsorbant (MCM-41-Sox) suit bien une cinétique du pseudo second ordre. Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second pseudo-ordre. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par de nombreux chercheurs [7, 8].

IV. 2. 5. Effet du rapport de masse de MCM-41-Sox sur l'adsorption

Afin d'étudier l'effet du rapport de la masse de MCM-41-Sox sur le processus d'adsorption des ions métalliques. Nous avons réalisé une série d'expériences pour lesquelles différents rapports de masse d'adsorbants sont choisis (05%, 10%, 15%, 20% et 25%). L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante telle que :

- La concentration initiale du métal est de 100 mg/L.
- Le pH =4 pour les deux Cu-MCM-Sox et Fe-MCM-Sox (pH optimisé).
- Temps de contact est fixé à 60 min, les résultats sont illustrés dans le tableau IV. 4

Tableau. IV. 4. L'effet du rapport de masse du Sox sur le rendement d'adsorption de Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

Rapport massique %	R%				
	5	10	15	20	25
Cu(II)	59,83	57,10	94,29	96,27	96,35
Fe(II)	93,61	84,84	95,52	94,59	98,29

Les résultats obtenus montrent clairement que la rétention du Cu (II) et fer (II) augmente à mesure que le rapport massique du Sox augmente puis il se stabilise pour à un rapport de masse de 15%. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par de nombreuses recherches et qui peuvent être liées à la nature de la molécule Sox. Moeller et coll. [9] ont déterminé que la structure des pores du charbon actif granulaire et la chimie de la molécule de ligand (en tant qu'agents chélateurs) contribuent probablement de manière significative à l'adsorption des ions du cuivre. Ils ont conclu aussi que le ligand Sox se comporte comme un ligand bidenté (N, O) et qui pourrait ainsi chélater, efficacement des ions métalliques comme le cuivre et le fer. Cependant, les meilleurs résultats sont attribués au Fe (II), où les rendements de rétention sont plus élevés dans tous les rapports de masse.

IV. 2. 6. Effet de sélectivité d'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

Après l'optimisation du pH de chaque métal sur le matériau adsorbant, deux solutions contenant du cuivre et du fer ont été préparées à 100 mg/L séparément puis mélangées ensemble pendant un certain temps. Un volume $V=10$ ml de la solution binaire de concentration 100 ppm est mis sous agitation avec une masse de 0,1 g d'adsorbant à différents rapports (05%, 10%, 15%, 20% et 25%) pendant 60 min à 25°C. Après réaction, la solution est filtrée puis analysée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Synthèse MCM-41-Sox-Cu/Fe après l'optimisation

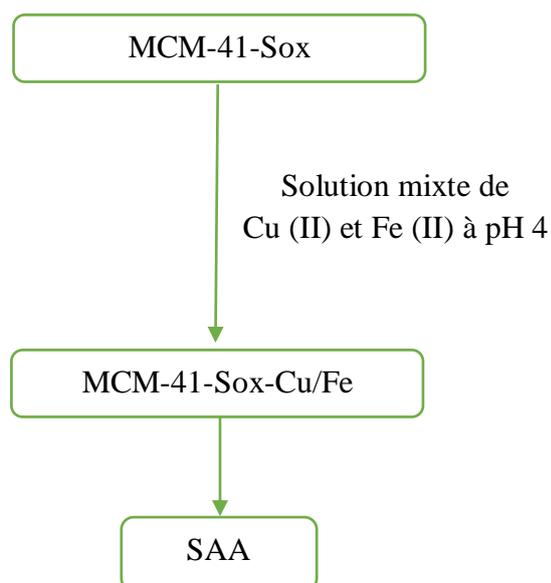


Tableau. IV. 5. La sélective d'adsorption entre le cuivre et le fer sur MCM-41-Sox-Cu/Fe

Rapport massique %		R%				
		5	10	15	20	25
Mix	Cu(II)	43,81	82,63	95,10	84,16	82,61
	Fe(II)	95,86	38,25	98,24	80,00	79,46

Le MCM-41-Sox semble avoir une affinité pour le fer et le cuivre. Le taux d'adsorption du fer est très proche de celui du cuivre d'environ de 98,24% et 95,10% respectivement.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que le fer est le métal le plus adsorbé par MCM-41-Sox (15%), pour cette raison nous avons choisi ce dernier pour la suite des expérimentations.

IV. 2. 7. Effet de la concentration initiale des ions Fe (II) par MCM-41-Sox 15%

Pour évaluer l'effet de la concentration de l'ion métallique Fe (II) sur l'adsorption, les expériences ont été effectuées à différentes concentrations en ion métallique Fe (II) de 50 à 3100 ppm, et qui sont mis en contact avec une masse de 0,1 g de MCM-41-Sox 15% dans un volume de 10 ml de solution à une température de 25°C et pH=4 pendant 60 min.

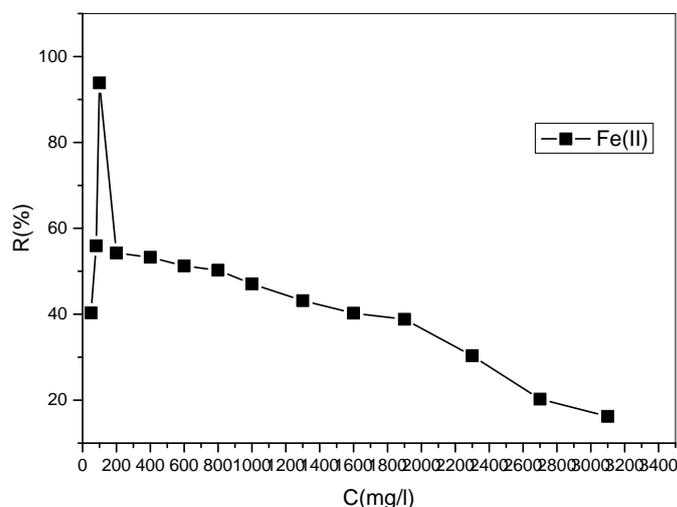


Fig. IV. 6. Effet de la concentration des ions Fe (II) par MCM-41-Sox (15%)

Dans les résultats représentés dans la figure IV. 6, nous remarquons que le taux d'adsorption croît avec la concentration en adsorbat, C_i 100 ppm, atteignant un rendement de 93.87%, puis il diminue. L'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Pour ces dernières les réactions sont presque totales et pour des concentrations supérieures, l'équilibre n'est pas totalement atteint. La diminution du taux d'adsorption avec l'augmentation de la concentration est due à la saturation progressive des sites de l'adsorbant (MCM-41-Sox).

IV. 2. 8. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$ est représentée dans la figure IV. 7. Nous observons que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre, puis elle se stabilise.

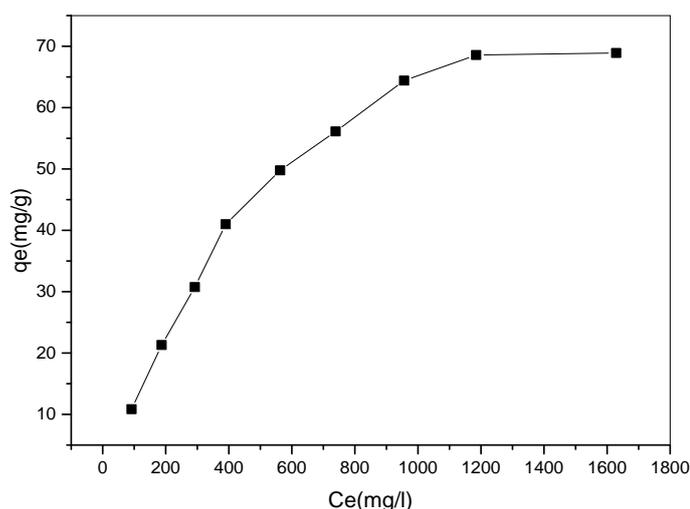


Fig. IV. 7. Isotherme d'adsorption des ions Fe(II) par MCM-41-Sox (15%)

Les figures IV. 7, 8 et 9 présentes l'isotherme d'adsorption de l'ion métallique Fe (II) et leur modélisation selon le modèle de Langmuir et de Freundlich qui sont définis par les deux expressions suivantes (Eq. 4) et (Eq. 5) :

$$\text{Langmuir : } C_e/q_e = 1/bq_{max} + 1/q_m C_e \quad \text{Eq (4)}$$

$$\text{Freundlich : } \ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad \text{Eq (5)}$$

Avec :

q_{ads} : Quantité adsorbée du métal (mg/g) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l) ;

b : Coefficient d'adsorption ;

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{(1-\alpha)} \text{l}^\alpha \text{g}^{-1}$), avec $\alpha=1/n$;

$1/n$: Constante de Freundlich donne une indication sur l'intensité de l'adsorption

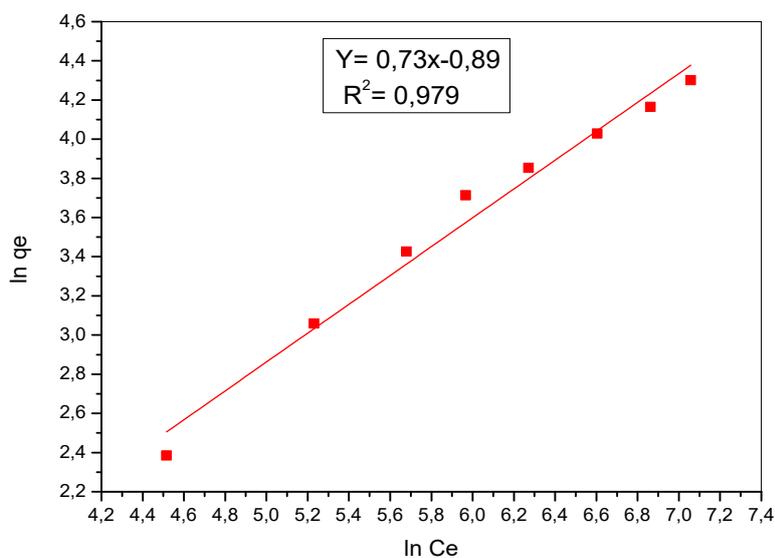


Fig. IV. 8. Linéarisation selon Freundlich de la rétention de Fe (II)

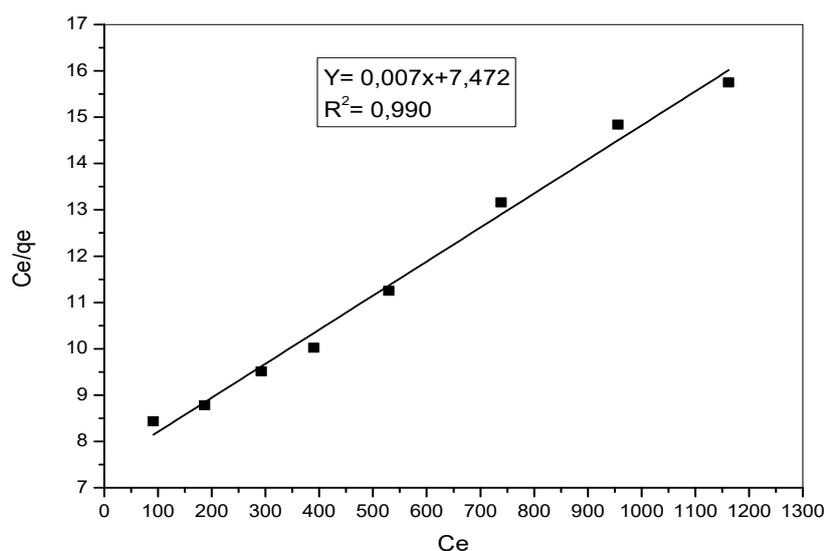


Fig. IV. 9. Linéarisation selon Langmuir de la rétention de Fe (II)

Tableau. IV. 6. Paramètres d'adsorption, selon les modèles de Langmuir et Freundlich

Ion métallique	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_F (mg/g) (ml/mg) ^{1/n}	n	R^2
Fe (II)	73,77	0,0018	0,990	1,82	1,36	0,979

Selon les résultats obtenus des isothermes de l'adsorption des ions Fe (II) sur le matériau mésoporeux MCM-41-Sox 15%, le modèle de Langmuir est plus adapté et probable pour caractériser cette adsorption.

La figure IV. 9 est une droite parfaite, ce qui nous indique que l'équation de Langmuir décrit les données expérimentales de la rétention l'ion métallique Fe (II) par MCM-41-Sox (15%), et compte tenu de la valeur de coefficient de régression R^2 obtenue pour les ions du Fe (II) étudié, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur MCM-41-Sox (15%).

IV. 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption des ions métalliques Cu (II) et Fe (II) sur des matériaux mésoporeux hybrides MCM-41-Sox. Les principaux résultats obtenus sont :

- La cinétique de l'adsorption à l'équilibre est atteinte au bout de 60 min.
- Les quantités adsorbées des ions Fe (II) sont supérieures à celles des ions de Cu(II).
- L'adsorption des ions métalliques Fe (II) et Cu (II) est décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- Le pH optimal pour l'adsorption des ions de cuivre et de fer est de pH =4.
- Les meilleurs résultats sont attribués aux ions du Fe (II), où les rendements de rétention sont plus élevés pour le rapport de masse MCM-41-Sox (15%).
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption des ions Fe (II) sur le matériau mésoporeu hybride MCM-41-Sox (15%).

Références du chapitre IV

- [1] S. Karabulut, A. Karabakan, A. Denizli, and Y. Yürüm, "Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals," *Separation and Purification Technology*, vol. 18, pp. 177-184, 2000.
- [2] C.-Y. Chen, C.-L. Chiang, and C.-R. Chen, "Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups," *Separation and Purification Technology*, vol. 54, pp. 396-403, 2007.
- [3] V. H-Morales, R. Nava, and S. Silva, "M-Sánchez, JJP Bueno et B. Pawelec," *Mico. Meso. Mater*, vol. 160, p. 133, 2012.
- [4] S. Lagergren, "Kungliga svenska vetenskapsakademiens," *Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [5] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [6] B. S. Gupta, M. Curran, S. Hasan, and T. Ghosh, "Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 954-960, 2009.
- [7] D. Bouazza, H. Miloudi, M. Adjdir, A. Tayeb, and A. Boos, "Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction," *Applied Clay Science*, vol. 151, pp. 118-123, 2018.
- [8] S. Azizian, "A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data," *Journal of colloid and interface science*, vol. 302, pp. 76-81, 2006.
- [9] T. Moeller and M. V. Ramaniah, "The Chemistry of Thorium. VI. 1 Some Observations on the 5, 7-Dihalo-8-quinolinol Chelates of Thorium," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, pp. 2022-2024, 1954.



Application Biologique

V. 1. Introduction

Les agents antibactériens [1, 2] agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles [3], elles sont variées en fonction de quatre facteurs :

- ✓ Le temps
- ✓ La concentration de l'agent antibactérien
- ✓ Les conditions physico-chimiques du milieu
- ✓ Le nombre et l'état des bactéries

V. 2. Matériels chimiques

Les matériaux élaborés MCM-Sox (15%), MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activités biologiques vis-à-vis de 5 souches microbiennes (4 bactéries et une levure).

V. 3. Souches microbiennes

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur 5 souches référencées, à savoir 4 souches bactériennes (2 Gram positifs et 2 Gram négatifs) et une souche fongique (levure) ;

- ✓ Les bactéries Gram négatif sont : *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.
- ✓ Les bactéries Gram positif sont : *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 et *Staphylococcus Aureus* ATCC43300.
- ✓ La levure est : *Candida albicans* ATCC 10231.

V. 4. Milieux de culture

Pour l'étude de l'activité antibactérienne, le bouillon nutritif a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour toutes les souches bactériennes *E. Coli* [4], *P. aeruginosa* [5], *S. aureus* [6] et le bouillon Sabouraud dextrose pour *C. albicans* [7]. Les souches bactériennes et la levure ont été repiquées respectivement sur un milieu gélose nutritif (GN) ou gélose Sabouraud afin d'obtenir des colonies jeunes. Pour l'activité antibactérienne et antifongique [8], par la méthode de diffusion en milieu solide, la gélose Mueller Hinton et le milieu PDA ont été utilisés. 20 mL de chaque milieu en surfusion est reparti dans des boîtes de pétri de 90 mm de diamètre afin d'obtenir une épaisseur de 4 mm. Avant la solidification de la gélose, les boîtes ont été disposées sur une surface plane afin d'assurer une bonne uniformisation de la surface de la gélose.

V. 5. Préparation de l'inoculum

1 à 2 colonies bactériennes bien isolées et parfaitement identiques sont prélevées, à partir des colonies jeunes, à l'aide d'une anse de platine, puis suspendues dans un tube contenant 5 mL d'eau physiologique puis agiter au vortex. La densité de l'inoculum a été ajustée à 0,5 Mc Farland. Des dilutions appropriées sont faites avec de l'eau physiologique afin d'obtenir une suspension bactérienne à 10^6 UFC/ml [9, 10].

V. 6. La méthode de diffusion en milieu solide

La méthode par diffusion en milieu gélosé est une technique qualitative permettant de déterminer la sensibilité des microorganismes vis-à-vis d'une substance à tester réputée antimicrobienne [11]. Cette méthode repose sur le pouvoir de diffusion de la solution antimicrobienne [12] à l'intérieur d'une boîte de Pétri, à partir de puits creusés par carottage dans un milieu nutritif solide (Mueller Hinton ou PDA) préalablement ensemencé avec une culture microbienne [13].

V. 6. 1. Ensemencement

Dans les boîtes de pétries, un à deux millilitres de chaque suspension bactérienne préalablement préparée sont distribués distinctement sur des boîtes gélosées de Mueller-Hinton pour les souches bactériennes ou PDA pour la souche fongique puis homogénéisée dans tous les sens de sorte à couvrir toute la surface de la boîte gélosée. La suspension bactérienne est laissée au contact de la gélose pendant 1 minute puis l'excès de suspension est prélevé à l'aide d'une pipette pasteur stérile surmontée de poire. Les boîtes de géloses ainsi ensemencées sont laissées pendant 15 minutes à la température du laboratoire.

V. 6. 2. Dépôts des matériaux

A l'aide d'une pipette pasteur flambée au Bec Bunsen, les puits sont creusés par carottage de la surface de la gélosée de Mueller-Hinton ou PDA précédemment ensemencés. Les différents matériaux élaborés hybrides MCM-Sox (15%), MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) sont déposés dans leurs puits respectifs. Les boîtes gélosées ainsi préparées sont maintenues à la température du laboratoire pendant 15 min afin de permettre la pré-diffusion. Ensuite, elles sont incubées à 37°C pendant 24 heures pour les souches bactériennes et à 30°C pendant 48 heures pour souche fongique.

V. 6. 3. La lecture des résultats

À l'aide d'un pied à coulisse ou d'une règle, les diamètres des zones d'inhibition autour des puits sont déterminés.

V. 7. Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion

La figure V.1 montre les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition des matériaux hybrides MCM-Sox, MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) contre les souches bactériennes et fongiques pathogènes. Les résultats de l'observation sont regroupés dans le tableau V.1.

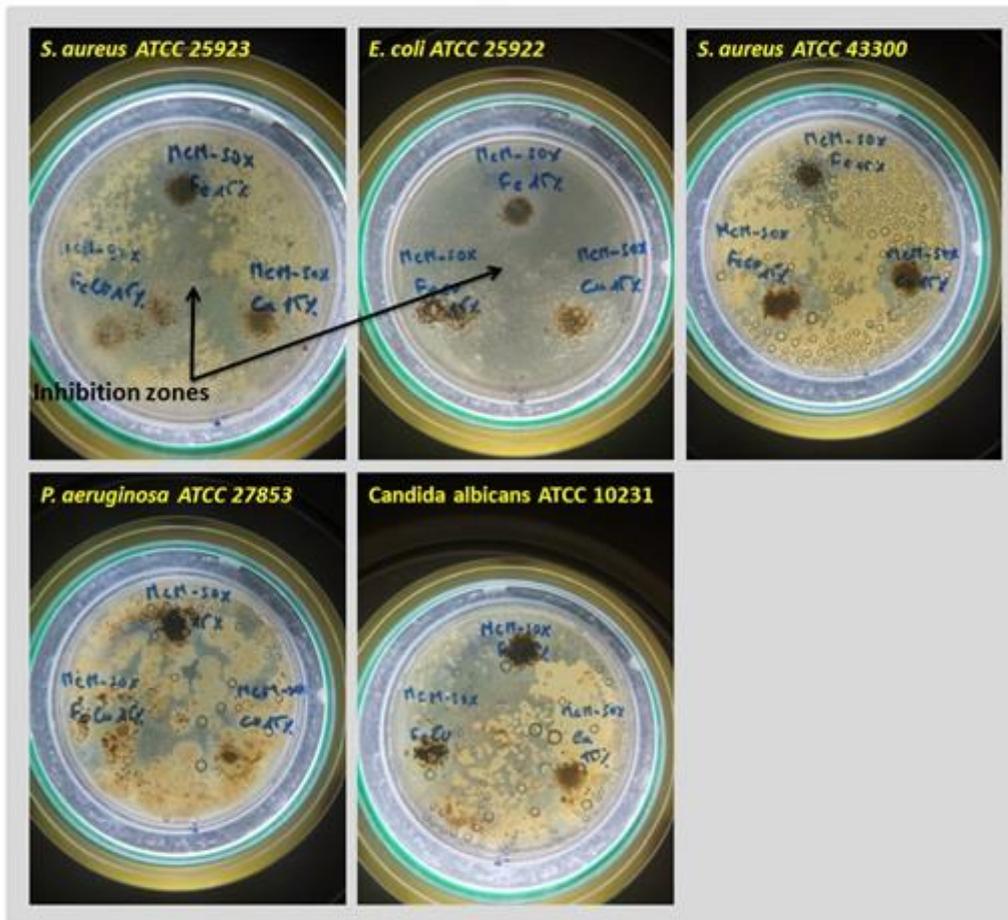


Fig. V. 1. Tests de zone d'inhibition des matériaux hybrides MCM-Sox, MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) contre les souches bactériennes et fongiques pathogènes.

Tableau. V. 1. Résultats des tests antibactériens des matériaux hybrides MCM-Sox, MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) contre les souches bactériennes et fongiques pathogènes

Les échantillons synthétisés	Souches bactériennes				Souches fongiques
	Gram-positive		Gram-négative		
	<i>S. aureus1</i> ATCC 25923	<i>S.aureus2</i> ATCC 43300	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>C. albicans</i> ATCC 10231
MCM-Sox	NA	NA	NA	NA	NA
MCM-Sox-Cu 15%	28 mm	23 mm	FA	NA	NA
MCM-Sox-Fe 15%	27 mm	20 mm	FA	27 mm	23 mm
MCM-Sox-Fe/Cu 15%	32 mm	30 mm	FA	25 mm	30 mm

NA : Non Activité

FA : Faible Activité

Le tableau IV. 1. montre les résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne des différents matériaux hybrides MCM-Sox (15%), MCM-Sox-Cu (15%), MCM-Sox-Fe (15%) et MCM-Sox-Fe/Cu (15%) évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibition (Figure IV. 1.). L'interprétation des résultats de l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922, *P.aeruginosa* ATCC 27853), Gram positif (*S.aureus1* ATCC 25923, *S.aureus2* ACC 43300) et contre *Candida albicans* ATCC 10231 montrent que le MCM-41-Sox ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes. Tandis que, les matériaux hybrides-Métal tels que MCM-Sox-Cu (15%) et MCM-Sox-Fe (15%) ont présenté une excellente activité antibactérienne contre les bactéries Gram positifs.

Cependant, dans le cas des bactéries à Gram négatif, seule l'activité antibactérienne de MCM-Sox-Fe (15%) a été observée. Cependant, dans le cas de MCM-Sox-Fe/Cu (15%), l'activité antibactérienne a été considérablement améliorée et a montré un effet antibactérien synergique évident, cela est probablement dû aux ions cuivre et fer qui montrent une certaine activité antibactérienne. Une faible activité antibactérienne a été observée pour les matériaux hybrides étudiés contre *Escherichia coli* ATCC 25922 ce qui explique sa grande résistance. Le matériau hybride MCM-Sox-Cu (15%) ne présente aucune activité antifongique contre *Candida albicans* ATCC 10231. Contrairement au

résultat trouvé par MCM-Sox-Fe (15%), MCM-Sox-Fe/Cu (15%) qui présentent une activité antifongique. Cette activité semble augmenter lorsque le MCM-Sox contient les deux ions métalliques (MCM-Sox-Fe/Cu15%).

V. 8. Conclusion

Les matériaux hybrides MCM-41-Sox-Cu, Fe et Fe/Cu (15%) ont joué un rôle très important dans le domaine biologique tel que leurs utilisations comme des agents inhibiteurs antibactériens et antifongiques.

Les résultats de l'activité antibactérienne des matériaux hybrides MCM-41-Sox et hybride avec métal sous forme MCM-41-Sox-Cu, Fe et Fe/Cu contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922 et *P.aeruginosa* ATCC 27853), Gram positif (*S.aureus1* ATCC 25923 et *S.aureus2* ACC 43300) et contre le champignon (*Candida albicans* ATCC 10231), montrent que le MCM-41-Sox ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes, par contre les matériaux hybrides (MCM-41-Sox-Métal) donnent des résultats qui semblent être prometteurs dans le domaine biologique.

Références du chapitre V

- [1] O. A. Lawal, K. O. Amisu, S. K. Akinyemi, A. A. Sanni, M. B. Simelane, R. A. Mosa, and A. R. Opoku, "In vitro antibacterial activity of aqueous extracts of *Bidens pilosa* L.(Asteraceae) from Nigeria," *Microbiology Research Journal International*, pp. 525-531, 2015.
- [2] W. H. Organization, "Antibacterial agents in clinical development: an analysis of the antibacterial clinical development pipeline, including tuberculosis," World Health Organization 2017.
- [3] Y. Zhu, C. Xu, N. Zhang, X. Ding, B. Yu, and F. J. Xu, "Polycationic synergistic antibacterial agents with multiple functional components for efficient anti-infective therapy," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, p. 1706709, 2018.
- [4] M. Seydi, M. Soumaré, A. Sow, B. Diop, and P. Sow, "Méningites au cours des bactériémies à *Escherichia coli* à la clinique des maladies infectieuses Ibrahima-Diop-Mar du Centre hospitalier national de Fann à Dakar (Sénégal)," *Médecine et maladies infectieuses*, vol. 35, pp. 344-348, 2005.
- [5] A. Mérens, H. Delacour, P. Plésiat, J.-D. Cavallo, and K. Jeannot, "Pseudomonas aeruginosa et résistance aux antibiotiques," *Revue francophone des laboratoires*, vol. 2011, pp. 49-62, 2011.
- [6] S. K. Fridkin, J. C. Hageman, M. Morrison, L. T. Sanza, K. Como-Sabetti, J. A. Jernigan, K. Harriman, L. H. Harrison, R. Lynfield, and M. M. Farley, "Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* disease in three communities," *New England Journal of Medicine*, vol. 352, pp. 1436-1444, 2005.
- [7] E. H. Endo, D. A. G. Cortez, T. Ueda-Nakamura, C. V. Nakamura, and B. P. Dias Filho, "Potent antifungal activity of extracts and pure compound isolated from pomegranate peels and synergism with fluconazole against *Candida albicans*," *Research in Microbiology*, vol. 161, pp. 534-540, 2010.
- [8] R. ABDALLAH, D. FRIKHA, and S. M. E. S. SASSI, "EVALUATION IN VITRO DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE DE QUATRE ESPECES ALGALES MARINES IN VITRO EVALUATION OF THE ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITIES OF MARINE ALGAE," *Journal de l'Information Médicale de Sfax*, p. 38, 2019.
- [9] E. A. Hayouni, M. Abedrabba, M. Bouix, and M. Hamdi, "The effects of solvents and extraction method on the phenolic contents and biological activities in vitro of Tunisian

- Quercus coccifera L. and Juniperus phoenicea L. fruit extracts," *Food Chemistry*, vol. 105, pp. 1126-1134, 2007.
- [10] G. K. Kishore, S. Pande, and A. Podile, "Biological control of late leaf spot of peanut (*Arachis hypogaea*) with chitinolytic bacteria," *Phytopathology*, vol. 95, pp. 1157-1165, 2005.
- [11] H. K. Allen, J. Donato, H. H. Wang, K. A. Cloud-Hansen, J. Davies, and J. Handelsman, "Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments," *Nature Reviews Microbiology*, vol. 8, pp. 251-259, 2010.
- [12] R. Teanpaisan, P. Kawsud, N. Pahumunto, and J. Puripattanavong, "Screening for antibacterial and antibiofilm activity in Thai medicinal plant extracts against oral microorganisms," *Journal of traditional and complementary medicine*, vol. 7, pp. 172-177, 2017.
- [13] P. I. Ushimaru, M. T. N. d. Silva, L. C. Di Stasi, L. Barbosa, and A. Fernandes Junior, "Antibacterial activity of medicinal plant extracts," *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 38, pp. 717-719, 2007.



Application Catalytique

VI. 1. Introduction

La réaction de condensation de Knoevenagel est l'une des méthodes les plus importantes en chimie organique pour former des alcènes substitués [1]. La réaction de condensation de Knoevenagel se produit entre un carbonyle et un méthylène activés. Il est considéré comme une étape clé à la production des intermédiaires médicamenteux, thérapeutiques et des produits pharmacologiques [2, 3]. D'après la première description à la chimie organique, la réaction traditionnelle de condensation de Knoevenagel a été réalisée dans des conditions offensives pour l'environnement dont la pyridine et la pipéridine.

Au cours des dernières années, beaucoup de travaux ont fait l'objet d'une grande attention en chimie organique [4, 5] à travers d'un développement écologique de la méthode de synthèse de la réaction de condensation de Knoevenagel en utilisant des milieux verts, des catalyseurs hétérogènes réutilisables, une irradiation aux ultrasons et des micro-ondes.

Les silices mésoporeuses avec divers groupes fonctionnels organiques présentent un grand intérêt en raison de leur potentiel pour des nouvelles applications dans la séparation, l'adsorption, la catalyse, capteur conception, livraison des drogues et la nanotechnologie [6, 7]. Parmi ceux-ci, les matériaux mésoporeux du type MCM-41 intercalé par une molécule organique sont bien connus pour leur utilisation dans les réactions catalysées par une base, le traitement des eaux usées et l'absorption des ions de métaux lourds, etc.

Les micro-ondes ont fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières années et un large éventail de publications peut être trouvé sur diverses applications des protocoles de synthèse organiques assistés par micro-ondes [8, 9]. Ce nouvel outil de réaction utile repose sur la puissance des micro-ondes pour réduire les temps de réaction et la consommation d'énergie en augmentant les rendements et la sélectivité des réactions étudiées dans de nombreux cas [10, 11]. Les méthodologies assistées par micro-ondes fournissent également une approche plus bénigne et plus compatible avec l'environnement des réactions organiques.

VI. 2. Application catalytique à la réaction de condensation de Knoevenagel

VI. 2. 1. Synthèse sous irradiation micro-ondes

Les micro-ondes sont décrites et présentés, au cours de ces dernières années, comme représentant d'une très grande application dans la synthèse organique du fait qu'ils améliorent le temps et le rendement des réactions chimiques. Les exigences de la chimie moderne y compris le développement de nombreuses et nouvelles synthèses avec des procédures de

réaction chimique respectueuse de l'environnement nous ont guidés vers le domaine de la chimie verte.

Les techniques assistées par micro-ondes sans solvant créent de nouvelles opportunités pour effectuer des réactions qui ne sont pas réalisables via les méthodes conventionnelles [12, 13]. Vidal et coll. [14] ont utilisé des techniques d'irradiation aux micro-ondes pour effectuer une réaction chimique. De nos jours, les réactions assistées par micro-ondes sans solvant gagnent en importance en raison de leurs avantages par rapport à la méthode conventionnelle en termes de déchets minimaux, de temps de réaction plus courts et de rendement plus élevé (Figure VI. 1) [12, 13].

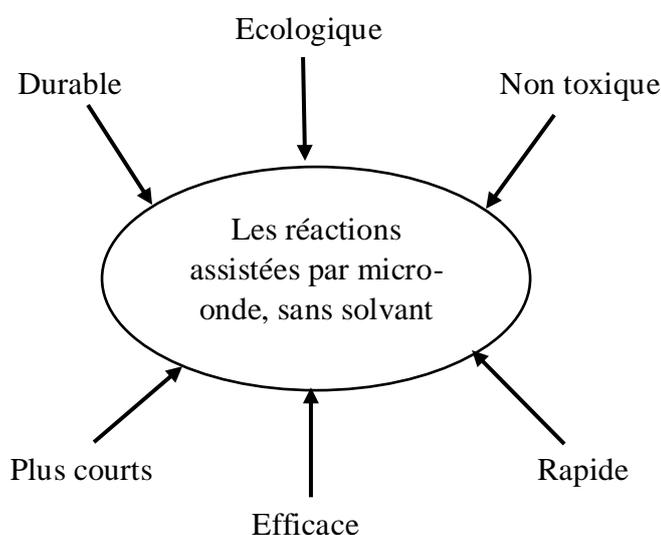


Fig. VI. 1. Les avantages des réactions assistées par micro-ondes, sans solvant

La méthode conventionnelle de formation du produit condensé est souvent lente et inefficace. Mais les réactions d'irradiation aux micro-ondes sans solvant prennent moins de temps et entraînent des rendements plus élevés [15]. Tanaka et coll. [16] ; Bougrin et coll. [17] ; Gowri et coll. [18] et Surati et coll. [19] ont résumé diverses réactions assistées par micro-ondes. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à la réaction de condensation de Knoevenagel entre le méthyle cyanoacetate avec les différents aldéhydes aromatiques substitués sur le noyau aromatique, dont la synthèse pourrait être optimisée en utilisant la technique des micro-ondes.

VI. 2. 2. Etude expérimental de la réaction de condensation de Knoevenagel

VI. 2. 2. 1. Matériels et méthodes

Au cours de ce travail nous avons utilisé un four micro-onde multimode (domestique) de type où seule la puissance et le temps de réaction sont choisis.

Tous les produits utilisés dans cette étude ont été fournis par Sigma-Aldrich and Merk.

- Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 300 MHz à l'aide d'un appareil à transformée de Fourier BRUKER AV 300.
- Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 75 MHz à l'aide des appareils à transformée de Fourier, BRUKER AV 300.

Le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN ^1H et ^{13}C est indiqué pour chaque spectre. Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux : **s** (singulet), **d** (doublet), **dd** (doublet de doublet), **t** (triplet), **m** (multiplet), **syst. aa', bb'** (système aa', bb').

VI. 2. 2. 2. Protocole expérimental

Les matériaux hybrides préparés selon le protocole décrit dans le chapitre 3 à savoir MCM-41-Sox-Cu, MCM-41-Sox-Fe et MCM-41-Sox-Cu/Fe ont été testés dans la réaction de condensation de Knoevenagel. En effet, plusieurs investigations ont été menées afin de mettre en évidence les conditions opératoires.

Nous avons pris dans ce protocole et comme modèle la réaction de condensation de Knoevenagel, en faisant réagir une quantité stœchiométrique des dérivés benzaldéhyde et de méthyle cyanoacetate en présence de 0,001 g des différents catalyseurs préparés MCM-41-Sox-Cu, MCM-41-Sox-Fe et MCM-41-Sox-Cu/Fe. Les réactions sont réalisées sous irradiation micro-ondes à 350 watts durant 03 minutes et conduisent aux résultats du tableau VI.1

Après 3 min le mélange réactionnel est refroidi, filtré. Le solide est ensuite évaporé sous pression réduite. De plus, les produits synthétisés sont analysés par RMN ^1H et RMN ^{13}C .

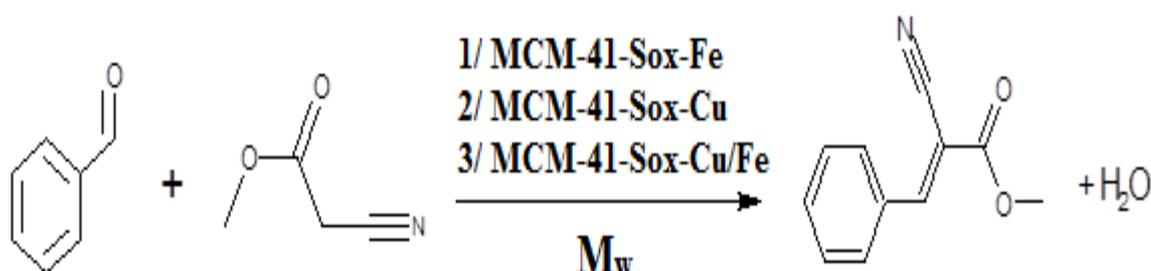


Fig. VI. 2. Formation d'oléfine par réaction de Knoevenagel en présence des trois catalyseurs

Tableau. VI. 1. Les résultats obtenus par la synthèse sous irradiation micro-onde

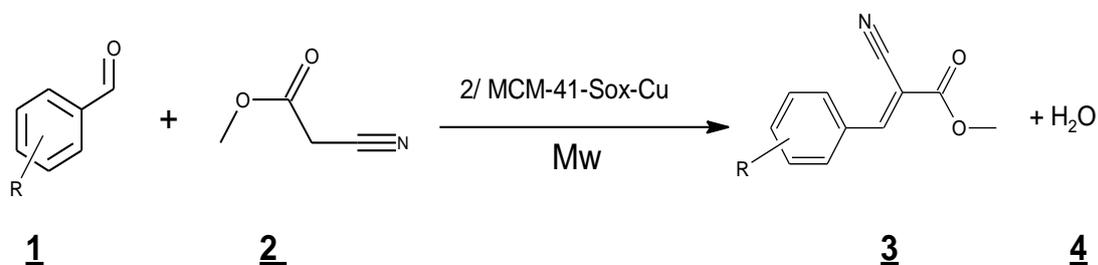
% Sox	Catalyseurs	Temps (min)	Taux d'avancements %
5 %	MCM-Sox-Cu	3	85
	MCM-Sox-Fe	3	83
	MCM-Sox-Cu/Fe	3	68
20 %	MCM-Sox-Cu	3	69
	MCM-Sox-Fe	3	72
	MCM-Sox-Cu/Fe	3	71

Le taux d'avancements estimé par RMN

Il ressort de ce tableau que dans tous les cas nous avons obtenu l'oléfine attendue avec des rendements variant de 68% à 85%. Ainsi nous avons constaté que la MCM-41-Sox-Cu donne le meilleur taux.

VI. 2. 2. 3. Examen aux dérivés aldéhydes

Après optimisation des conditions opératoires, nous avons procédé à examiner une série de dérivés aldéhydes aromatique riches/déficients en électrons, les résultats sont résumés dans le tableau VI. 2. Les meilleurs résultats ont été observés pour les aldéhydes contenant un substituant électroattracteur.



R: N(CH₃)₂;

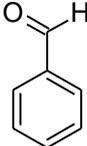
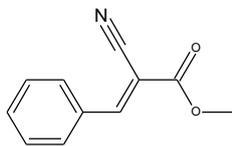
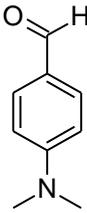
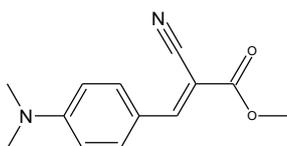
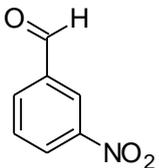
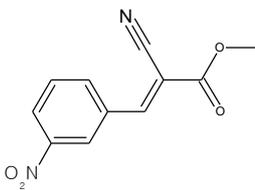
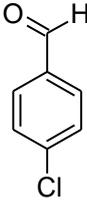
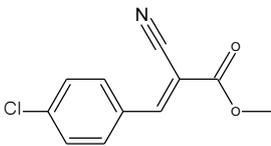
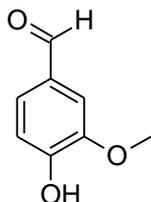
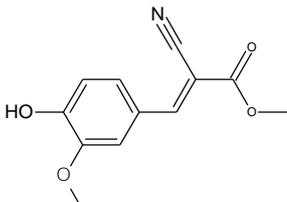
3-NO₂;

4-Cl ;

3-(OCH₃), 4-OH

Fig. VI. 3. Synthèse des dérivés méthyl(Z)-2-cyano-3- phenylacrylate par micro-onde.

Tableau. VI. 2. Résultats de la condensation de Knoevenagel des différents aldéhydes aromatiques sous micro-onde et en présence du catalyseur MCM-41-Sox-Cu (0,001 g) pendant 3 min.

Entré	Substrat	Produit	Catalyseur (5%)	R (%) a	R (%) b
1			MCM-41-Sox-Cu	85	56
2			MCM-41-Sox-Cu	0	-
3			MCM-41-Sox-Cu	90	78
4			MCM-41-Sox-Cu	45	40
5			MCM-41-Sox-Cu	0	-

^a : pourcentages estimé par RMN ¹H

^b : rendements en produit isolé.

Après analyse des bruts réactionnels par RMN ¹H, tous les produits obtenus sont purifiés puis analysés par RMN ¹H et ¹³C.

VI. 2. 2. 4. Étude structurale du produit obtenu

Les oléfines obtenues par réaction de Knoevenagel sont caractérisé par RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C .

VI. 2. 2. 4. 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. VI. 3. Déplacements chimiques RMN ^1H expérimental en ppm

R1	R2	R3	R4	δ R1	δ R2	δ R3
Ph	H	COOCH_3	CN	7,10-8,00	8,26	3,93
3- NO_2Ph	H	COOCH_3	CN	7,75-8,43	8,73	3,99
4-ClPh	H	COOCH_3	CN	7,49 -7,94	8,22	3,94

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.

Afin de déterminer la stéréochimie de l'oléfine nous avons utilisé le ChemDraw 15.0.0.106. En effet, nous avons calculé le déplacement chimique de l'hydrogène vinylique pour les deux diastéréoisomères Z et E du Méthyl 2-cyano-3-phenylacrylate. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux **VI. 4** et **VI. 5** suivants.

Tableau. VI. 4. Déplacement chimique RMN ^1H théorique en ppm du *Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate de configuration E*

R1	R2	R3	R4	δR1	δR2	δR3
Ph	H	CH_3	CN	7,33-7,60	8,23	3,84

Tableau. VI. 5. Déplacement chimique RMN ^1H théorique en ppm du *Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate de configuration Z*

R1	R2	R3	R4	δR1	δR2	δR3
Ph	H	CH_3	CN	7,33-7,60	8,09	3,81

Tableau. VI. 6. Déplacement chimique RMN ^1H expérimental en ppm du *Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate*

R1	R2	R3	R4	δR1	δR2	δR3
Ph	H	COOCH_3	CN	7,10-8,00	8,26	3,93

Au vue de ces résultats, nous constatons que l'oléfine obtenue à la configuration E puisque le déplacement chimique de l'hydrogène vinylique du spectre RMN ^1H simulé pour le Methyl 2-cyano-3-phenylacrylate de configuration E et du spectre RMN ^1H expérimental sont très proches.

VI. 2. 2. 4. 2. RMN ^{13}C

Elle confirme les structures proposées, les déplacements chimiques du ^{13}C sont regroupés dans le tableau VI. 7 suivant :

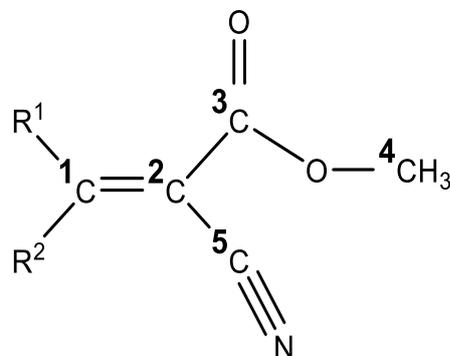


Tableau. VI. 7. Déplacement chimique RMN ^{13}C expérimental en ppm

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
3-NO ₂ Ph	H	COOCH ₃	CN	125,96 - 135,35	152,25	106,07	162,05	53,88	114,59
4-ClPh	H	COOCH ₃	CN	129,49 - 139,73	153,80	102,91	162,80	53,59	115,30

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 varier entre 155,31 ppm et 152,25 ppm, le carbonyle du groupement ester résonne vers 162 ppm.

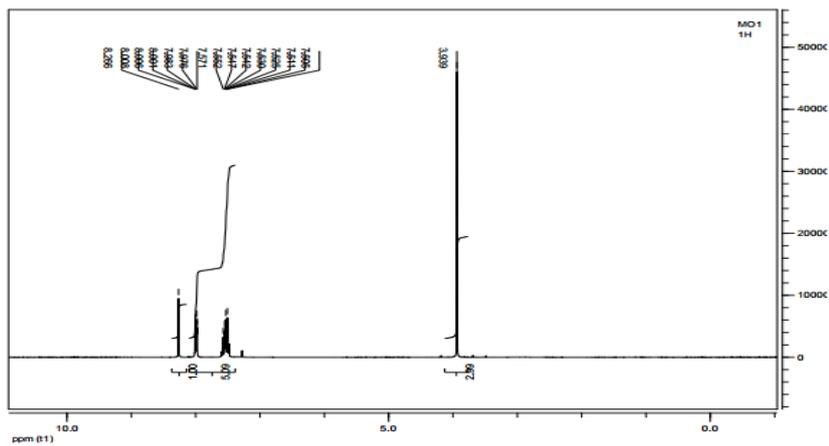


Fig. VI. 4. Spectre RMN ¹H

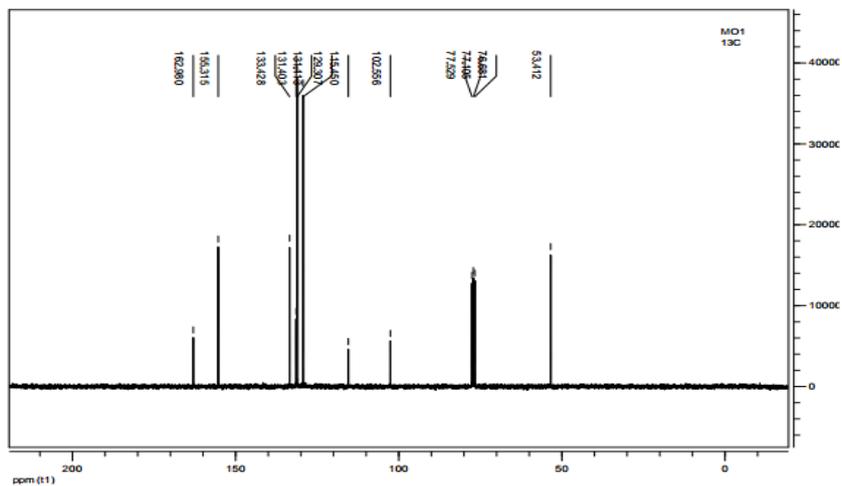


Fig. VI. 5. Spectre RMN ¹³C Découplé Totalemnt

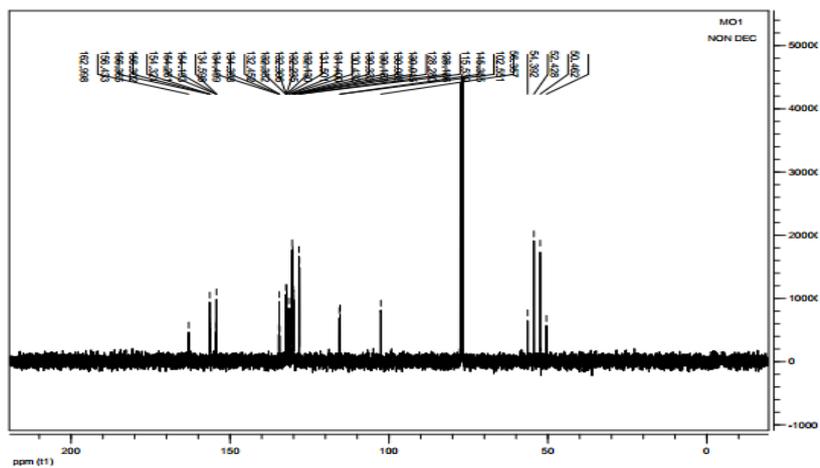
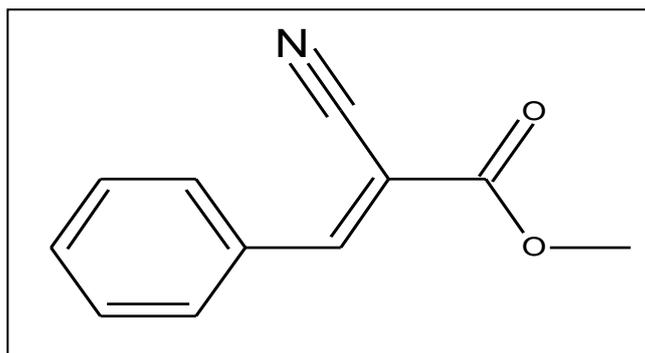


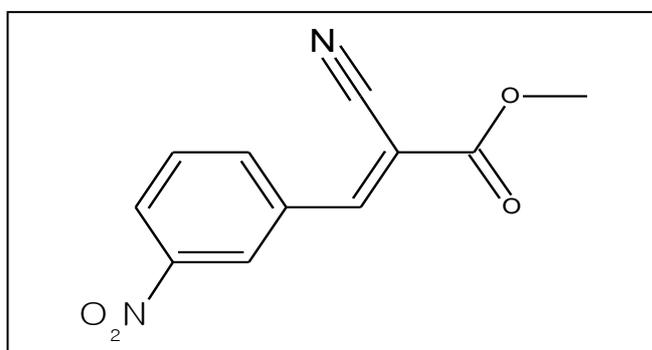
Fig. VI. 6 Spectre RMN ¹³C Non Découplé Totalemnt

❖ Spectroscopie RMN :

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

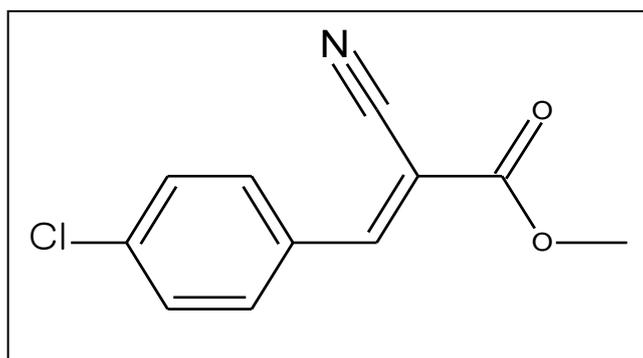
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,26 (s, 1H); 3,93 (s, CH_3); 7,50-8,00(m, 5H).

RMN ^{13}C (75MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 53,41(CH_3); 102,55(C^2); 115,45(C^5); 129,30-133,42 (C Ar.) 155,31(d, C^1H); 162,98(s, $\text{C}^3=\text{O}$).

**Methyl (E)-2-cyano-3-(3-nitrophenyl) acrylate**

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 3,99 (s, 3H); 7,75-7,84 (m, 1H); 8,31-8,39 (m, 1H); 8,43 (d, $J = 8,26$ Hz, 1H); 8,73 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ ppm 53,88(1C) ; 106,07(1C) ; 114,59(1C) ; 125,96(1C) ; 127,25(1C) ; 130,64(1C) ; 135,35(1C) ; 152,25(1C) ; 162,05(1C).



Methyl (E)-3-(4-chlorophenyl)-2-cyanoacrylate

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 3,94 (3 H, s); 7,49 (1 H, d, $J = 8.83$); 7,94 (1 H, d, $J = 8,63$ Hz); 8,22 (1 H, s)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ ppm 53,59 (1C); 102,91 (1C); 115,30 (1C); 129,49 (2C); 129,78 (1C); 130,97 (2C); 139,73 (1C); 153,80 (1C); 162,80 (1C).

VI. 3. Conclusion

La technique des micro-ondes contribue d'une façon considérable à l'optimisation des conditions des synthèses chimiques en permettant une meilleure efficacité et une performance traduite par des réactions rapides, propres et contrôlables tout en augmentant la productivité, la qualité et le rendement du produit désiré à travers des procédés évolués, favorables à l'environnement et plus satisfaisants par rapport aux méthodes classiques.

La réaction de Knoevenagel a été étudiée sous irradiation micro-ondes en utilisant trois catalyseurs. En effet, le meilleur taux d'avancement est observé avec la MCM-41-Sox-Cu (5%).

Néanmoins, cette réaction conduit à l'oléfine que si l'aldéhyde possède un groupement attracteur accentuant ainsi de charge positive sur le carbone de la fonction aldéhyde. Ceci va augmenter l'électrophiles du carbonyle en favorisant l'attaque du méthylène actif.

Cette méthode de synthèse nous a permis d'éliminer la base (pyridine ou pipéridine) toxique et très polluante et de la remplacer par un matériau composite qui est récupéré par simple filtration. Les taux d'avancements sont satisfaisants. En effet, ils varient entre 45% et 90%. La réaction est diastéréosélective, elle conduit uniquement à l'isomère de configuration géométrique E.

Références du chapitre VI

- [1] D. P. Bezerra, D. C. Azevedo, L. G. Pinheiro, M. Josué Filho, and A. C. Oliveira, "Production of α , β -unsaturated esters via Knoevenagel condensation of buthyraldehyde and ethyl cyanoacetate over amine-containing carbon catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, pp. 565-569, 2015.
- [2] L. F. Tietze, "J. Heterocyclic Chem. 1990, 27, 47-69.(c) Tietze, LF," *Chem. Rev.*, vol. 96, pp. 115-136, 1996.
- [3] Y. Ono, "Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals," *Journal of Catalysis*, vol. 216, pp. 406-415, 2003.
- [4] L. Bai and J.-X. Wang, "Environmentally friendly Suzuki aryl-aryl cross-coupling reaction," *Current Organic Chemistry*, vol. 9, pp. 535-553, 2005.
- [5] R. Franzén and Y. Xu, "Review on green chemistry Suzuki cross coupling in aqueous media," *Canadian journal of chemistry*, vol. 83, pp. 266-272, 2005.
- [6] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3216-3251, 2006.
- [7] Y. Wan, D. Zhang, N. Hao, and D. Zhao, "Organic groups functionalised mesoporous silicates," *International journal of nanotechnology*, vol. 4, pp. 66-99, 2007.
- [8] S.-G. Wang, "Amino groups immobilized on MCM-48: an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction," *Catalysis Communications*, vol. 4, pp. 469-470, 2003.
- [9] S. Cheng, X. Wang, and S.-Y. Chen, "Applications of amine-functionalized mesoporous silica in fine chemical synthesis," *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp. 681-687, 2009.
- [10] R. Luque, S. K. Badamali, J. H. Clark, M. Fleming, and D. J. Macquarrie, "Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 341, pp. 154-159, 2008.
- [11] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, and A. Moreno, "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects," *Chemical Society Reviews*, vol. 34, pp. 164-178, 2005.
- [12] P. Lidström, J. Tierney, B. Watheyb, and J. Westmana, "Microwave assisted organic synthesis—A review," *Tetrahedron*, vol. 57, pp. 9225-9283, 2001.

- [13] A. Kirschning, H. Monenschein, and R. Wittenberg, "Functionalized polymers—emerging versatile tools for solution-phase chemistry and automated parallel synthesis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, pp. 650-679, 2001.
- [14] T. Vidal, A. Petit, A. Loupy, and R. N. Gedye, "Re-examination of microwave-induced synthesis of phthalimides," *Tetrahedron*, vol. 56, pp. 5473-5478, 2000.
- [15] M. C. Bagley and M. C. Lubinu, "Microwave-assisted multicomponent reactions for the synthesis of heterocycles," in *Microwave-assisted synthesis of heterocycles*, ed: Springer, 2006, pp. 31-58.
- [16] K. Tanaka, *Solvent-free organic synthesis*: John Wiley & Sons, 2009.
- [17] K. Bougrin, A. Loupy, and M. Soufiaoui, "Microwave-assisted solvent-free heterocyclic synthesis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 6, pp. 139-167, 2005.
- [18] S. Gowri and S. L. Gaonkar, "A Review on Solvent-Free Microwave Assisted Condensation Reactions," 2018.
- [19] M. A. Surati, S. Jauhari, and K. Desai, "A brief review: Microwave assisted organic reaction," *Archives of Applied Science Research*, vol. 4, pp. 645-661, 2012.



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 matériaux type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) et MCM-41 (Mobil Composition Material) et aussi la protection de l'environnement en réduisant les quantités énormes de verre usagé stocké dans les décharges, sachant que seulement 20% de stocke mondiale est recyclé. La stratégie proposée pour ce projet est d'utiliser le verre usagé comme précurseur à faible coût de silice et d'aluminium dans la synthèse des nanomatériaux.

L'activation des nanomatériaux est effectuée par une insertion du métal sous forme de sel dans la charpente des MCM-41 par voie directe et indirecte et aussi par une intercalation d'une molécule organique *8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate* (Sox) dans la charpente des MCM-41.

L'efficacité de ces différents matériaux est étudiée en les utilisant dans diverse applications soit dans l'adsorption des métaux lourds des eaux usées, soit en biologie comme des inhibiteurs de bactéries et des champignons ou encore comme des catalyseurs hétérogènes dans la réaction de condensation de Knoevenagel en milieu sec sous irradiations microondes.

I. La première partie du travail est consacrée à la synthèse des MCM-41 et SBA-15 :

1. Dans un premier temps, nous avons utilisé la technique de la fusion alcaline afin de dissoudre les différents constituants du verre usagé tels que la silice et l'aluminium. Ces constituants sont utilisés dans la synthèse de matériaux du type MCM-41 et SBA-15.
 - L'analyse ICP-OES révèle des différences entre le surnageant résultant des déchets de verre usagé et la bentonite de Maghnia comme référence. La quantité de la silice et de l'aluminium extraite par la méthode de fusion alcaline pour le verre usagé est d'environ 26450 mg/l, ce qui semble bien supérieur à celle extrait de la bentonite à 10600 mg/l. Ainsi, nous avons amélioré le rendement d'extraction de 46%.
2. Dans un deuxième temps, les synthèses de MCM-41 et SBA-15 ont été réalisées. L'analyse par diffraction au rayon X a montré par comparaison des spectres de la littérature que les matériaux obtenus sont cristallins et ont les mêmes caractéristiques structurales que les MCM-41 et SBA-15 hautement ordonnés.

Sauf que nous avons pu réduire le cout de cette synthèse. En effet, le prix de 5g de MCM-41 selon Sigma-Aldrich est de 4.6250 DA. Il passe à 5 DA en utilisant le verre usagé comme source. Cette réduction est très significative.

II. La deuxième partie du travail était consacrée à l'activation de ces nanomatériaux par :

- L'insertion du métal sous forme de sel dans la charpente des MCM-41 par voie directe et indirecte.
- L'adsorption du métal sur le nanomatériau modifiée par l'intercalation d'une molécule organique *8-Hydroxyquinoléine 5-sulfonate* (Sox) à différents pourcentages (5%, 10%, 15% 20% et 25%). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé l'intercalation du ligand (Sox) à l'intérieur des pores du nanomatériau MCM-41.

III. La troisième partie de ce travail a regroupé l'ensemble des applications des nanomatériaux synthétisés :

1. L'utilisation de MCM-41-Sox comme adsorbant des métaux lourds tels que le cuivre et le fer a fait sortir les points suivants :

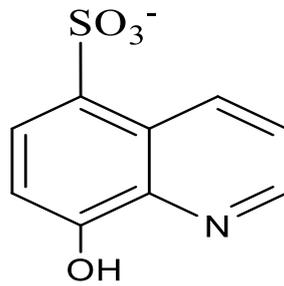
- Ces matériaux s'avèrent être de bons candidats permettant l'élimination des métaux lourds.
- Selon les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption atomique, ils présentent respectivement des taux d'élimination de 81% et 93% pour le cuivre et le fer.
- La sélectivité vis-à-vis du cuivre et du fer dans une solution binaire a été examinée, l'efficacité de l'élimination est de l'ordre de 95% pour le cuivre et 98% pour le fer.
- L'adsorption des ions métalliques Fe (II) et Cu (II) est décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- Les meilleurs résultats sont attribués aux ions du Fe (II), où les rendements de rétention sont plus élevés pour le rapport de masse MCM-41-Sox (15%).
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption des ions Fe (II) sur le matériau mésoporeux hybride MCM-41-Sox (15%).

2. Les MCM-41-Sox (Cu) MCM-41-Sox (Fe) et MCM-41-Sox (Cu/Fe) obtenus après adsorption du fer et du cuivre ont été utilisé comme des agents inhibiteurs antibactériens et antifongiques.

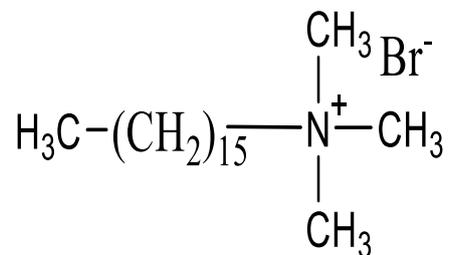
- Les résultats obtenus de l'application biologique de ces matériaux hybrides montre un pouvoir inhibiteur antibactérien et antifongique.
3. Ces matériaux hybrides ont été aussi utilisés comme catalyseur hétérogène. En effet, nous avons utilisé la condensation de Knoevenagel comme modèle de réaction catalytique. La réaction est étudiée sans solvant et sous irradiations micro-ondes.
- L'application comme catalyseur dans la condensation de Knoevenagel sous irradiations micro-ondes est efficace. En effet, le rendement de la réaction atteint 90%. Ce rendement varie en fonction du métal et des substituants dérivés d'aldéhyde utilisés.
 - La réaction de Knoevenagel a été étudiée sous irradiation micro-ondes en utilisant trois catalyseurs. En effet, le meilleur taux d'avancement est attribué au MCM-41-Sox-Cu (05%).
 - L'analyse par RMN (^1H et ^{13}C) a montré la présence des signaux caractéristiques confirmant l'obtention du composé 2-cyano-3-phénylacrylate de méthyle.
 - La réaction est diastéréosélective, elle conduit uniquement à l'isomère de configuration géométrique « E ».

En conclusion, l'utilisation du verre usagé comme source de silice et d'aluminium s'avèrent être une alternative économique afin de l'utiliser dans différentes applications comme agent adsorbant pour dépolluer des eaux usées des effluents industriels, inhibiteur antimicrobien et catalyseur dans la réaction de condensation de Knoevenagel.

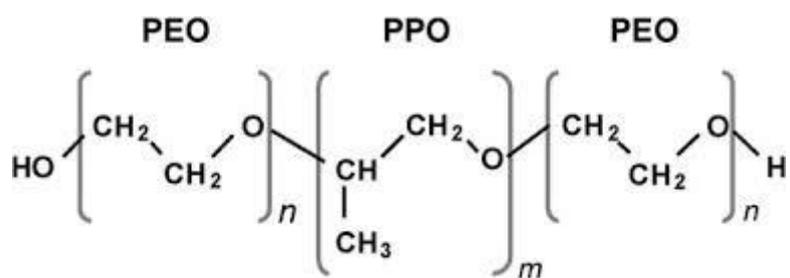
Annexe



Acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate (Sox)



Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr)



Pluronic P123 (POE₂₀POP₇₀POE₂₀)



Figure A. 1. Photos du four tube à l'air pour la calcination.

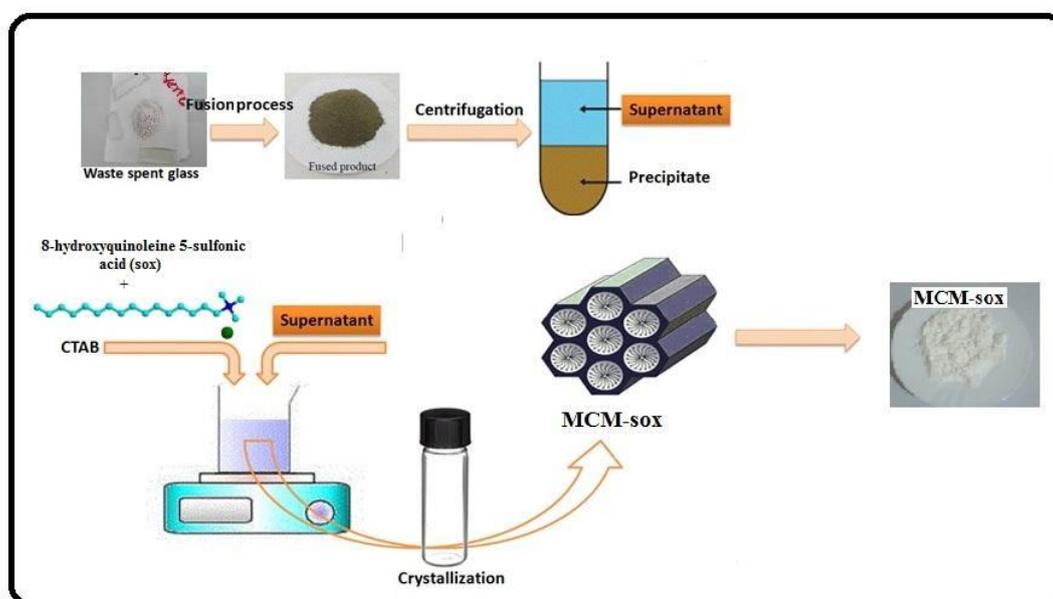


Figure A. 2. Organigramme de la synthèse MCM-41-Sox des déchets de verre usagé

Tableau A. 1. Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe (II) ; Cu (II)) à 25 °C

	1 ppm	5 ppm	10 ppm
Absorbance [Fe²⁺]	0,003	0,028	0,050
Absorbance [Cu²⁺]	0,008	0,038	0,074

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

CuCl₂MCM-Sox				
pH	3	4	5	6
S. m (ppm)	28,58	59,98	23,87	27,82
S.a.c (ppm)	12,79	2,79	11,11	14,32
R %	55,25	96,35	53,46	48,53

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

FeCl₂MCM-Sox						
pH	3	4	5	6	7	8
S. m (ppm)	19,75	59,93	19,31	18,82	10,83	17,63
S.a.c (ppm)	6,71	1,02	4,47	3,45	3,22	4,43
R %	66,03	98,29	76,85	81,67	70,27	74,87

Tableau A. 4. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion Cu (II) par MCM-41-Sox

MCM-41-Sox										
Temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60	180	360
S. m (ppm)	10 ppm									
S.a.c (ppm)	8,77	8,58	2,02	2,01	1,97	1,94	1,90	1,86	1,88	1,84
R %	12,30	14,20	79,80	79,90	80,30	80,6	81	81,41	81,20	81,60

Tableau A. 5. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion Fe (II) par MCM-41-Sox

MCM-41-Sox										
Temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60	180	360
S. m (ppm)	5 ppm									
S.a.c (ppm)	4,23	2,01	0,71	0,69	0,64	0,58	0,57	0,31	0,29	0,33
R %	15,40	59,80	85,78	86,20	87,20	88,40	88,60	93,87	94,20	93,40

Tableau A. 6. Effet du rapport de masse du Sox sur le rendement d'adsorption de Cu (II) par MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Cu					
Rapport massique %	5	10	15	20	25
S. m (ppm)	25,07	22,10	27,11	28,42	26,00
S.a.c (ppm)	10,07	9,48	1,55	1,06	0,95
R %	59,83	57,10	94,29	96,27	96,35

Tableau A. 7. Effet du rapport de masse du Sox sur le rendement d'adsorption de Fe (II) par MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Fe					
Rapport massique %	5	10	15	20	25
S. m (ppm)	14,71	24,15	15,85	17,56	15,78
S.a.c (ppm)	0,94	3,66	0,71	0,95	0,27
R %	93,61	84,84	95,52	94,59	98,29

Tableau A. 8. Effet de sélectivité d'adsorption des ions Cu (II) et Fe (II) par MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Cu/Fe						
Rapport massique %		5	10	15	20	25
S. m (ppm)	Cu (II)	38,80	26,66	30,83	27,84	27,71
	Fe (II)	13,53	14,98	14,20	18,15	13,05
S.a.c (ppm)	Cu (II)	21,80	4,63	1,51	4,41	4,82
	Fe (II)	0,56	9,25	0,25	3,63	2,68
Mix R %	Cu (II)	43,81	82,63	95,10	84,16	82,61
	Fe (II)	95,86	38,25	98,24	80,00	79,46

Tableau A. 9. Effet de la concentration initiale des ions Fe (II) par MCM-41-Sox 15%

MCM-41-Sox-Fe (15%)														
C (ppm)	50	80	100	200	400	600	800	1000	1300	1600	1900	2300	2700	3100
S. m (ppm)	2,80	4,87	5,00	29,71	60,57	84,89	110,50	119,20	141,60	143,80	150,30	156,00	159,3	182,60
S.a.c (ppm)	1,67	2,03	0,31	13,59	28,31	41,38	53,87	63,11	80,46	85,91	91,93	108,7	133,44	152,95
R %	40,36	58,31	93,87	54,26	53,26	51,25	51,10	47,06	43,18	40,26	38,84	30,32	21,23	16,23

Publications et Communications

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet de communications et publications.

Publications :

1. « *Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities* ».

Journal of Material Research Express, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab5dda/meta> / Vol.6, MRX-118606.R1, 2020.

Communications Orales :

1. « *Développement des nouveaux matériaux mésoporeux à base de déchets pour la synthèse des catalyseurs à faible coût* »

Symposium international sur la chimie des matériaux *SICM 2018*, Boumerdes 19-21 Mars 2018.

2. « *Etude des propriétés d'adsorption des métaux lourds et leur application biologique* »

Conférence Nationale Virtuelle (Webinaire) Les objectifs de Développement Durable après la Pandémie du COVID-19 *ANEADD 2020*, Boumerdes 13-14 Mai 2020.

Posters:

- A- « *Une synthèse verte et écologique des nanomatériaux SBA-15 et MCM-41 hautement ordonnée de déchets de verre : L'effet des sources de silice et d'aluminium sur les propriétés structurales de MCM-41* ».

Journée Conférence d'étude sur le Développement et l'Environnement *JCEDE 2017*, SAIDA, 17 Avril 2017.

- B- « *Synthèse d'un catalyseur à faible coût dopé par le Cuivre* ».

Une formation sur l'Eco-conception et l'Analyse de Cycle de Vie, Boumerdes 18-19 Février 2018.

- C- « *Verre usagé comme une nouvelle source de Si et Al dans la synthèse d'un nanomatériau à faible coût* ».

Symposium international sur la chimie des matériaux *SICM 2018*, Boumerdes 19-21 Mars 2018.

- D- « *Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau : Application à la réaction de condensation de Knoevenagel* »

Journée de Chimie Appliquée et Matériaux *JCAM 2018*, Aine temouchent 17 avril 2018.

- E-** « *Synthèse verte et écologique d'un nanomatériau MCM-41 de déchets de verre usagé ; Application Catalytique* ».
Journée d'étude sur : Les Sciences Appliquées au service de Développement Durable *SADD 2018*, Tlemcen 08-09 Décembre 2018.
- F-** « *Valorisation et traitement des déchets de verre usagé dans la synthèse des nanomatériaux* »
Séminaire National sur la Sécurité Alimentaire et Développement Durable *SNSADD 2019*, Boumerdes 23 Avril 2019
- G-** « *Elaboration et caractérisation d'un nanomatériau MCM-41 à base de verre usagé ; Application à l'adsorption des métaux lourds* »
Conférence National sur la Chimie des Matériaux *CNCM 2019*, Boumerdes 02-03 Juillet 2019.
- H-** « *Synthèse et caractérisation d'un nanomatériau MCM-41 intercalé par 8-hydroxyquinoline 5-sulfonate application environnemental en catalyse* »
Symposium international sur l'environnement et développement durable *SIEDD 2020*, rilizane 10-11 Février 2020.
- I-** « *Synthesis of new multivalent metal ion functionalized mesoporous silica and studies of their enhanced antimicrobial and antifungal activities* »
Association Nationale Eco-conception, Analyse de Cycle de Vie et de Développement Durable *ANEADD 2020*, Boumerdes 11 Février 2020.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities

To cite this article before publication: Noria Bouchikhi *et al* 2019 *Mater. Res. Express* in press <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5dda>

Manuscript version: Accepted Manuscript

Accepted Manuscript is “the version of the article accepted for publication including all changes made as a result of the peer review process, and which may also include the addition to the article by IOP Publishing of a header, an article ID, a cover sheet and/or an ‘Accepted Manuscript’ watermark, but excluding any other editing, typesetting or other changes made by IOP Publishing and/or its licensors”

This Accepted Manuscript is © 2019 IOP Publishing Ltd.

During the embargo period (the 12 month period from the publication of the Version of Record of this article), the Accepted Manuscript is fully protected by copyright and cannot be reused or reposted elsewhere.

As the Version of Record of this article is going to be / has been published on a subscription basis, this Accepted Manuscript is available for reuse under a CC BY-NC-ND 3.0 licence after the 12 month embargo period.

After the embargo period, everyone is permitted to use copy and redistribute this article for non-commercial purposes only, provided that they adhere to all the terms of the licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>

Although reasonable endeavours have been taken to obtain all necessary permissions from third parties to include their copyrighted content within this article, their full citation and copyright line may not be present in this Accepted Manuscript version. Before using any content from this article, please refer to the Version of Record on IOPscience once published for full citation and copyright details, as permissions will likely be required. All third party content is fully copyright protected, unless specifically stated otherwise in the figure caption in the Version of Record.

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities

Noria Bouchikhi¹, Mehdi Adjdir*^{1,2}, Kamel C Bendeddouche², Djamila Bouazza³, Adel Mokhtar³, Farid Bennabi⁴, Hadja A. Tabti¹, Abdelghani Sehmi¹, Hafida Miloudi³

¹Laboratoire d'études physico-chimiques, Département de Chimie, Faculté des Sciences Université Dr Moulay Taher. BP 138 Ennasr. Saida. Algeria

²Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, BP 1524 El M'Naouer, 31000 Oran, Algeria.

³Laboratory of material chemistry, Faculté des Sciences, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Oran, DZ 31000 Algeria.

⁴Laboratoire de Chimie Appliquée LACC, Centre universitaire Ain Temouchent, Temouchent, Algeria.

Corresponding author: adjdir.mehdi@gmail.com

Accepted Manuscript

Abstract

This work aims to the enhancement of low cost MCM-41 adsorption capacity of copper and iron ions separately and as a mixture from solution and subsequently their use in antibacterial and antifungal activities. MCM-41 mesoporous were synthesized from used spent glass as source of silicon and aluminum. The hybrid MCM-41 mesoporous were obtained by impregnation of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid on the MCM-41 pores under different mass ratios (5, 10, 15, 20 and 25%). The hybrid solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), and the presence of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid in hybrid MCM-41 is verified by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The effect of contact time, initial pH of a solution, heavy metal concentrations and 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid content on the adsorption efficiency were investigated. Pseudo-first/second order isotherms are applied to determine the efficiency of hybrid solid. The experimental data fitted well with the pseudo-second order model for Cu^{2+} and Fe^{2+} adsorption. Maximum yields for Cu^{2+} and Fe^{2+} were 94% and 95% respectively. However, the extraction yield for both ion metals seems to be increase to reach 98.24% and 95.10% for iron and copper respectively when both solutions are mixed together. The hybrid MCM-41 with higher extraction yield for both metal ions and for mixture are applied as antibacterial inhibitors against Gram-negative (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853,), Gram-positive (*S. aureus1* ATCC 25923, *S. aureus2* ATCC 43300) bacteria and also as antifungal against *Candida albicans* ATCC 10231. The obtained results of the application of hybrid MCM-sox Cu, Fe and Cu/Fe as antibacterial and antifungal inhibitors seem to be very promising material in the adsorption and antimicrobial fields.

Keywords: Waste spent glass, low cost MCM, Hybrid, Adsorption capacity, Antibacterial, Antifungal

the presence of microorganisms in the final product is verified by

1. Introduction

The main causes of environmental pollution are linked to heavy metals and pathogenic microorganisms. Heavy metals are a serious hazard to the environment, such as the aquatic ecosystem, due to their accumulated in an ecological system to induce irreversible pollution or in the human body. In addition, microbial contamination has always been a challenge that threatens the health of humans. Many types of bacteria can cause serious life-threatening infections in humans. Therefore, it is important and necessary to develop an efficient, inexpensive and environmentally friendly material capable of either adsorbing or trapping these metals and has both an antibacterial and an antifungal effect. From a health, environmental and economic point of view the elimination of these toxic metals is very important and has a crucial issue. Diverse processes were improved to minimize this environmental problem, such as chemical precipitation [1], heavy metal chelating precipitation[2, 3], membrane filtration [4], activated carbon [5], reverse osmosis [6], and ion exchange treatment[7, 8], all of which can be effective in removing copper and iron from aqueous system. Unfortunately, the high cost and complexity of procedures is diverting researchers to other procedures to separate these metals from the environment. and to make them useful for potential antibacterial activities [9, 10]. Many studies used phyllosilicates [11, 12] and microporous materials in the adsorption of different metals ions[13, 14] due to their higher cationic exchange capacity instead of mesoporous materials which have drawbacks in terms of cation exchange capacity (CEC) and exorbitant costs. In spite of all these troublesome characteristics, the mesoporous materials have other advantages, such as identical mesoporous sieves ranging from 2 to 10 nm, and higher surface areas up to 1000 m²/g [15-17]. This paper will describe the procedure for low-cost synthesis of MCM-41 mesoporous materials from spent waste and how they will be used as adsorbed and antimicrobial metal promoters. On the basis of a literature review, there is only a few

documents[18] on the use of 8-hydroxyquinoline for the elaboration of fluorescent materials. This study treats the use of 8-hydroxyquinoline mesoporous MCM-41 hybrid (MCM-sox) for simultaneous investigation of the removal of copper and iron metals ions and their applications in antimicrobial activities. The mesoporous MCM-41 were prepared from waste spent glass as silicon and aluminium sources instead of lab reagents such as Ludox and sodium aluminates respectively to reduce significantly the synthesis cost of MCM-41 to be used as trap of ion metals for an antibacterial and antifungal possible activities.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions

2.1.1 Mesoporous reagents

The spent glass used in this is recovered from municipal waste their chemical compositions are listed in Table 1. The other reactants applied in this work were cetyltrimethylammonium bromide ($C_{19}H_{42}NBr$; CTAB, Aldrich; 99%) as surfactant, and Ammonium hydroxide, 25% (NH_3 , 99.99%, Aldrich) and acetic acid (HNO_4 , 99.8% Aldrich) and 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid (sox, Aldrich).

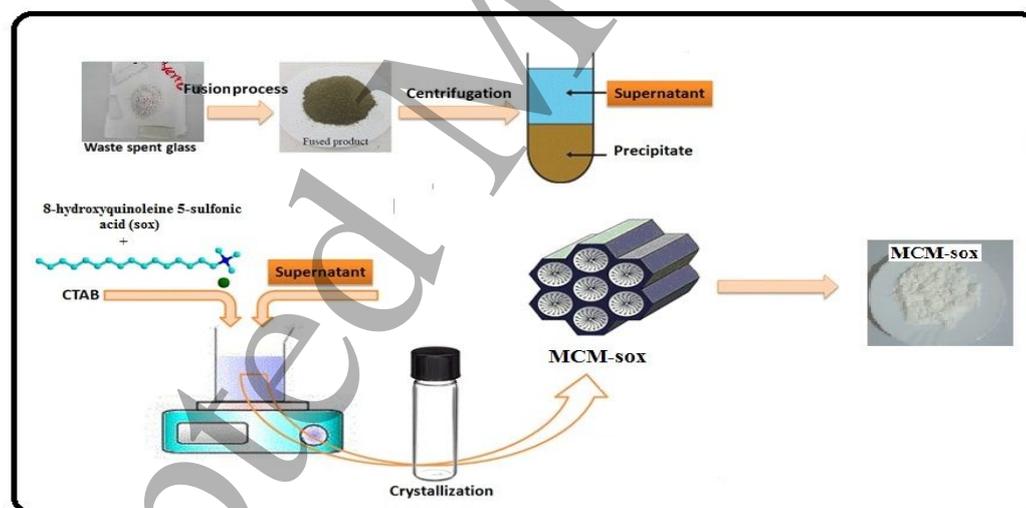
Table 1. Elemental compositions of Bentonite and waste spent glass in weight.%

Composition Wt.%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	L.O.I
Waste spent glass	71.92	0.972	0.085	8.93	0.55	4.45	13.2	0.21	0.07
Bentonite [19]	65.20	14.10	2.30	1.35	0.8	2.20	1.15	0.21	12.69

2.1.2 Adsorption reagents

The Cu (II) and Fe (II) (0.1 g/L) solutions were prepared from their corresponding salt ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$) in deionised water. NaCl and HCl were also used. Spent glass was used as silicon and aluminium sources for the synthesis of MCM-41 according to the process given by Adjdir et al [19]. To extract the Si and Al needed to synthesis MCM-41 from waste

1
2
3 spent glass, a fusion process at 550° C was adopted which consisted of a treatment of sodium
4 hydroxide with waste spent glass under a mass ratio of 1:1.2, waste spent glass: NaOH to
5 obtain a fused mass which was cooled at room temperature overnight then mixed with water
6 at mass ratio fused mass: H₂O (1:6) and stirred overnight at room temperature. After
7 centrifugation of the mixture, liquid solution obtained is called supernatant its elemental
8 compositions are given in Table 2. The synthesis procedure of Al-MCM-41 from the
9 supernatant was given as follows[19]. 0.867g of hexadecyltrimethylammonium bromide
10 (C₁₆TMABr), different mass ratios 5, 10, 15, 20 and 25% of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic
11 acid (sox), 15ml water and 0.75g NH₄OH were combined with 40ml of supernatant separately
12 and stirred at room temperature then an appropriate amount of acid acetic was added. The
13 obtained hydrogels were treated at 100 °C in glass tube instead of autoclave for 48 h. The
14 solids obtained were called WSG-MCM-41-sox (scheme).



Scheme. Flow chart of MCM-sox synthesis from waste spent glass

Table 2. Elemental compositions of supernatant of Bentonite and waste glass by ICP-OES

Bentonite[19]	Element	Supernatant (mg/l)
	Na	56400
	Si	10600
	Al	645
Waste spent glass	Na	54400
	Si	26450
	Al	145

2.3. Characterization methods

Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometer (ICP-OES) was used to determine elemental composition of supernatant solutions. Formation and structure of Al-MCM-41 was checked by XRD. Diffraction patterns were recorded in the 2θ range of $1-70^\circ$ with a step of $0.02^\circ 2\theta$ and a step time of 5 s on a Bruker D5000 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) radiation (40kV, 40mA). The copper and iron ions concentrations were determined by Perkin-Elmer flame atomic absorption spectrometer, Model 2380.

2.4 Metal extraction procedure

In batch experiments at 25°C , the adsorption of Cu (II) and Fe (II) (0.1 g/L) was performed. 0.1g of MCM-41-sox samples was mixed mechanically in polypropylene tubes with 10 mL of aqueous metal solution during 180 minutes separately. The equilibrium pH_e was determined after phase separation. The concentrations of metal ions were calculated by atomic absorption spectroscopy on a Perkin-Elmer 2380 spectrophotometer.

2.5 Kinetics adsorption procedure

The kinetic study was carried out under the following experimental conditions: 0.1g of MCM-41-sox mesoporous material is suspended in 10 ml of Cu(II) and Fe(II) solutions at 25°C for contact times ranging from 0 to 360 min separately. Two kinetic models pseudo-first and pseudo-second order have been applied to understand the adsorption behaviour.

2.6. Cu/Fe selectivity separation

To study the adsorption selectivity between iron and copper ions, an appropriate amount of MCM-41-sox solid was mixed with 100 mg/L of a solution containing Cu (II) and Fe (II) at pH_i 4 corresponding to Cu (II) and Fe (II) solutions respectively.

Preparation of bacterial cultures

The same method as presented in previous work [10] was used to prepare the bacterial medium. The adsorbents materials MCM-sox, MCM-sox-Cu15%, MCM-Sox-Fe15% and MCM-sox-Fe/Cu15% were tested on the inhibition of bacteria. A same amount of these materials are deposited on the surface of solid mass medium seeded with pure bacterial culture. The studied pathogenic bacterias are *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and for antifungal activity against *Candida albicans* ATCC 10231 was used. 0.5 ml culture (10^8 cell/ml) acquired after incubation at 37°C for 24 hours was mixed with 10 ml of medium (PDA) liquid at 40°C. This last is melted by heating and then cooled before placing in contact with the microbial suspension. The mixture was deposited in Petri dishes of 90 mm. Discs materials exchanged by copper, iron and both copper and iron previously sterilized at 180°C for 30 minutes, and are then putted in the medium containing the bacteria. The antimicrobial activity is determined after incubation of the dishes in an oven at 37°C for 24 h for bacteria and 48 h at 30°C for *Candida albicans*. The inhibition zone for bacterial growth was detected visually and photographed.

3. 3. Results and discussion

3.1. Solid characterizations

3.1.1. Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)

The ICP-OES analysis (Table. 2) reveals differences between supernatant resulting from waste spent glass and Bentonite [20, 21]. The amount of silicon drawn by the alkaline fusion

1
2
3 method of waste spent glass is about 26450 mg/l which seems much higher than that extracted
4
5 from Bentonite 10600 mg/l, and the difference is around 46%. By contrast, the amount of
6
7 aluminum drawn from Bentonite [20] is ca 645 mg/l. higher to that found from waste spent
8
9 glass is 145 mg/l. The huge amount of silicon extracted from the waste spent glass can be
10
11 explained either by the element composition of glass, where the main element that constitutes
12
13 the waste spent glass is silica.
14
15

16 17 18 **3.1.2. X-rays diffraction**

19
20
21 The powder XRD patterns of the Al-MCM-41 synthesized from waste spent glass are
22
23 depicted in figure.2a. The XRD pattern of all samples display a higher crystalline order and
24
25 present the same reflections which consist of one very strong peak (100) and two weak
26
27 reflections corresponding to (110), and (200) at 2θ ranging from 2° to 6° . The (100) reflection
28
29 which characterized a hexagonal pore structure of Al-MCM-41 was observed in the low-angle
30
31 X-ray patterns [19, 22, 23].
32
33

34
35 Based on the XRD of both samples in figure 2b, it can be noted that the sample synthesized
36
37 from waste spent glass has a better crystallinity in comparison to that one synthesized from
38
39 Bentonite[24]. This is related to the aluminum content in Bent-MCM framework Si/Al ca. 16
40
41 and in WSG-MCM framework Si/Al ca. 182 (Table.2)[20]. According to the XRD of the
42
43 samples, it is concluded that the samples synthesized from waste spent glass present an
44
45 additional distinct peaks in the region of 2θ ranging from 20° to 25° , these peaks are attributed
46
47 to the crystalline NaNO_3 . The existence of this new phase, that do not belong to MCM-
48
49 41phase, is due to the interaction of HNO_3 acid added in the synthesis step to decrease the pH
50
51 of the supernatant with the excess of Na^+ from the alkaline fusion step. In this work the excess
52
53 of Na ions are generated into the new crystalline NaNO_3 phase. However, the Gaussian
54
55 confirms the existence of an amorphous silica phase. This indicates that the amount of silica
56
57 used in the synthesis could be greater than the necessary amount.
58
59
60

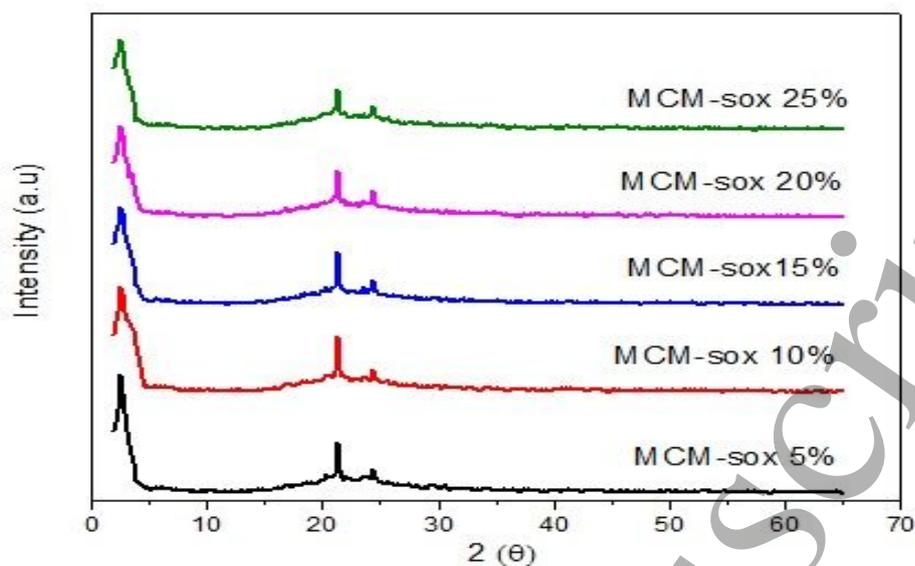


Fig. 1a. XRD patterns of MCM-41 with different sox mass ratios

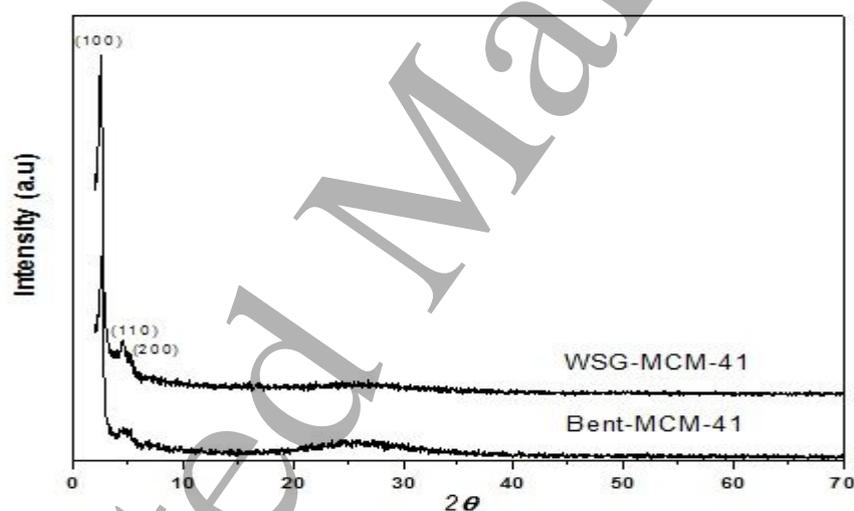


Fig. 1b. XRD pattern of MCM-41 synthesized from waste spent glass and Bentonite as reference.

3.1.3. Infrared spectroscopy analysis

The FTIR spectrum of MCM-41-sox shows a broad band in the region $3438\text{--}3414\text{cm}^{-1}$ attributed to the surface elongation vibrations of the silanol groups (Si-OH)[25]. The peaks at 2925 and 2854 cm^{-1} are attributed to C-H stretching vibration of cetyltrimethylammonium

1
2
3 and 8-hydroxyquinoline5-sulfonic acid (sox). A strong peak in the region 1245–1020 cm^{-1}
4 denotes C–O stretching vibrations. The MCM-41-sox shows the asymmetric and symmetric
5 S=O stretching vibration in the region 1390–1368 cm^{-1} and 1168–1150 cm^{-1} . the peak at 1620
6 cm^{-1} is attributed to C=C stretching in aromatic nuclei of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid
7 (sox)[18]. The deformation vibrations mode of adsorbed water molecules causes the
8 appearance of an average band around 1633 cm^{-1} . The bands observed at 1006–1280 cm^{-1}
9 correspond to the asymmetric elongation vibration of the Si-O-Si and Si-O-Al bonds, the
10 absorption band in the region 430 and 517 cm^{-1} corresponds to the vibration of deformation of
11 the Si-O and Al-O bonds[26, 27]figure. 2.
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

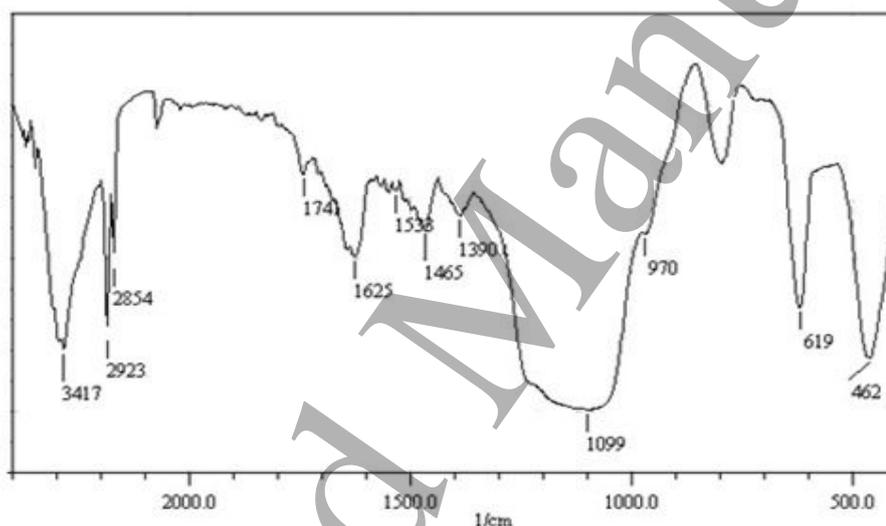


Fig. 2. FTIR spectrum of MCM-41-sox

3.1.4. Scanning Electron Microscopy

The SEM images of the particle morphology and size of the WSG-MCM-41 sample was presented in (Fig. 3).

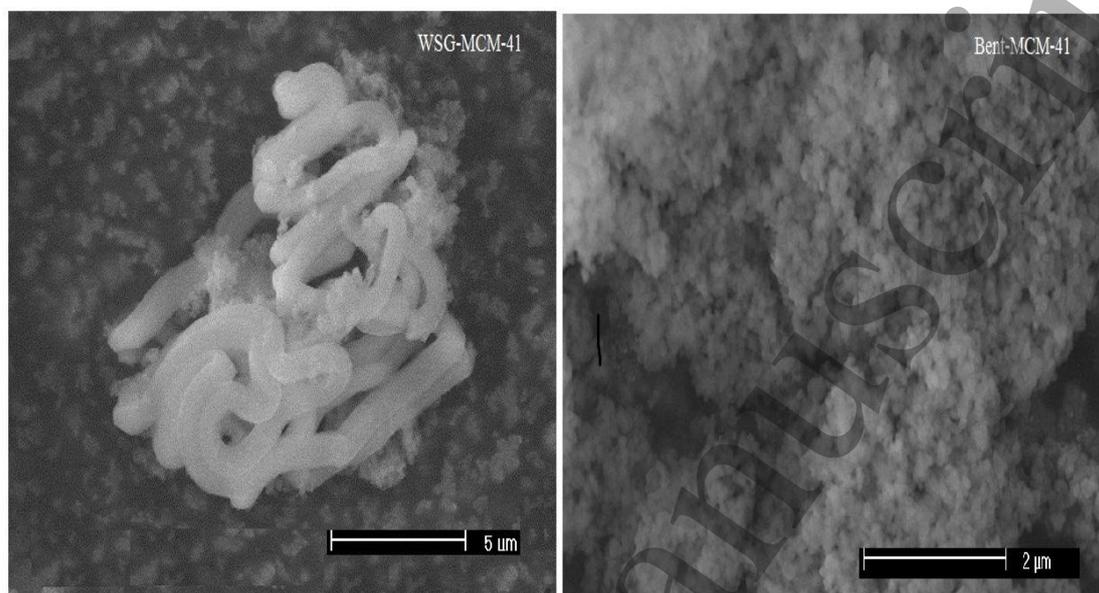


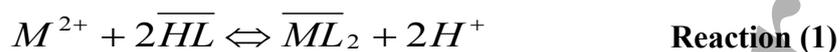
Fig. 3. SEM of MCM-41 sample from waste spent glass and Bentonite as reference

The WSG-MCM-41 sample exhibits a silica fibers or nanotubes. This evidently, the detailed experimental conditions such as the amounts of silicon and aluminum and the acid concentration in the self-assembly reaction play an important role in the determination the particle shape and the particle size. The obtained morphology is similar to that found by Adjdir and coworker [19] where they stated that when the content of aluminum into MCM-framework decrease, the obtained morphology tends to a nanotube shape. In the Bent-MCM-41 sample, the morphology is more spherical than nanotube, This is due to aluminum, which seems to block the Si polymerization sites, thus leading to a reduced growth in all dimensions. This nanotube morphology is also observed when the Si-MCM-41 is synthesized from laboratory reagents in absence of aluminum. This phenomenon can be explained by the process of polymerization between different silica species which leads to the strengthening of

the silica walls and to the improvement in the long-range ordering. this result is confirmed by XRD.

3.2. Metal extraction

The reaction of divalent metals adsorption by MCM-sox-15% is given below[11]



Where M represents the metal species and HL represents the sox ligand.

The Cu(II) or Fe(II)adsorption from aqueous solution by MCM-sox was studied under different extraction parameters.

The metal extraction percentage $E\%$, can be given by Eq(1):

$$E\% = 100 * n_{Ms}/n_{Maq,i} \quad \text{Eq(1)}$$

where n_{Ms} and $n_{Maq,i}$ are the total number of metal moles in the solid phase at equilibrium and the initial total number of metal moles in the aqueous phase respectively. It is found from the analytical concentrations of the metal ion in the aqueous phase before and after adsorption ($[M_{aq,i}]$ and $[M_{aq,e}]$) respectively:

$$E\% = 100 * ([M_{aq,i}] - [M_{aq,e}] / [M_{aq,i}]) \quad \text{Eq. (2)}$$

3.2.1. Effect of stirring time and kinetic of adsorption

The determination of the effect of stirring time on the extraction yields at pH4 was studied and given in figure 4. It can be noticed from this plot that the maximum of extraction yield are around 93.87% for Fe (II) and 81.41% for Cu (II) and it is reached after 60 min. Therefore, the contact time of 60 min was adopted for subsequent studies of both ion metals. For the kinetic adsorption, two models are chosen the pseudo-first order expressed in equations (3, 4) and the pseudo-second order given in equations (5, 6) to investigate the kinetic order of the extraction process.[28].

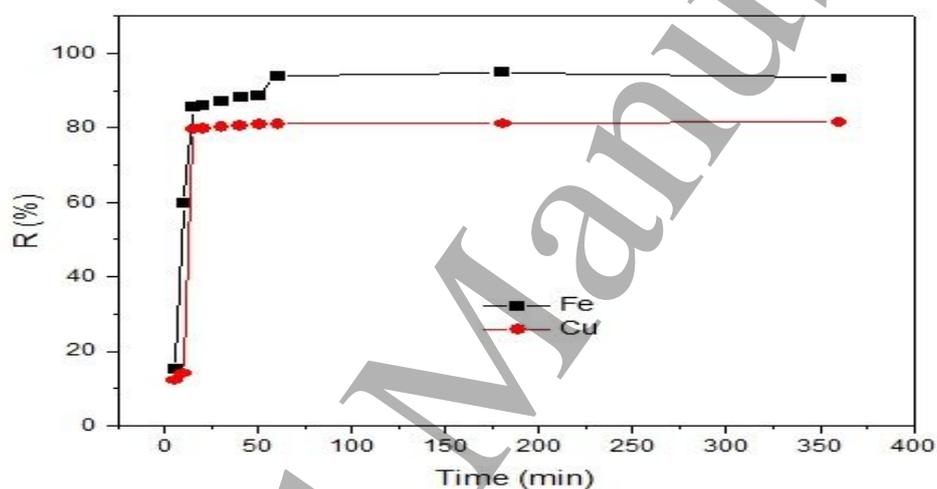


Fig. 4. Evolution of extraction of Cu(II) et de Fe(II) by MCM-41-sox at 25 °C and pH4.

For a pseudo-first order reaction (figure 5), the rate law is expressed by Eq. (3):

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. (3)}$$

Where:

k_1 : the rate constant expressed in (min^{-1}),

q_e : quantity of the metal ion extracted at equilibrium (mmol/g),

q_t : quantity of the metal ion extracted at time t .

After integration equation 4 is obtained

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq.(4)}$$

The rate law for pseudo-second order reaction (figure 6) is expressed by Eq.(5)

$$dq_t/dt = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.(5)}$$

Where k_2 is the rate constant (g/mmol.min)

Eq.(5) can be rearranged as follows:

$$1/q_e - q_t = (1/q_e) + k_2 t \quad \text{Eq.(6)}$$

Eq.(6) is rearranged and given as follow:

$$t/q_t = (1/k_2 * q_e^2) + (1/q_e)t \quad \text{Eq.(7)}$$

The rate constants and correlation coefficients were determined by plotting $\ln(q_e - q_t)$ as a function of time (t) for pseudo-first order and t/q_t versus time (t) for pseudo-second order. The results are summarized in Table 3 and shown in Figures 5 and 6.

Table 3. Kinetic parameters of pseudo-first order and pseudo-second order reactions and correlation coefficients R of Cu(II) and Fe(II) by MCM-41-sox 15%.

System	C_0 (mol/l)	R_1^2	K_1	R_2^2	K_2	$q_{e,th}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)
Cu (II)	$5.87 \cdot 10^{-4}$	0.737	0.133	0.974	0.249	0.470	0.479
Fe (II)	$5.03 \cdot 10^{-4}$	0.573	0.051	0.995	0.096	0.811	0.856

The experimental results are in excellent agreement with the theoretical results given in table 3. After comparison of the correlation coefficients for both ions and both models, it is noted that the experimental results coincide with the pseudo-second order kinetic model. According to this model, the amounts of metal ion extracted at equilibrium are calculated (Table 3). These results are in agreement with those found by many researchers [11,29, 30].

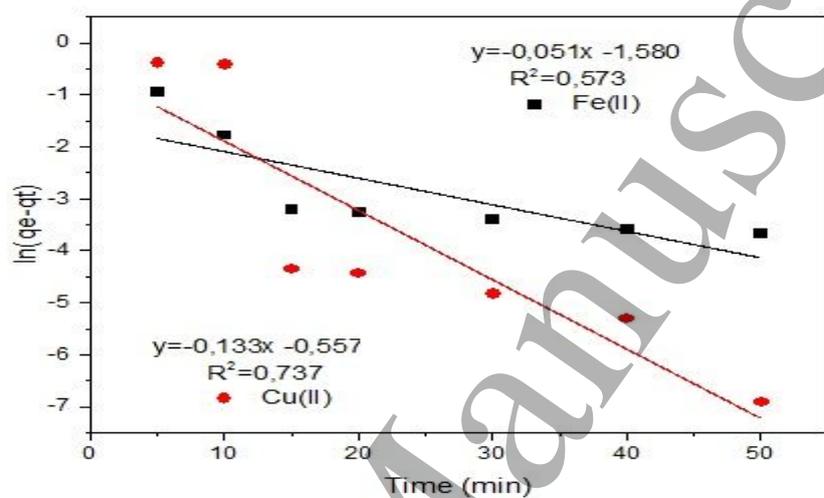
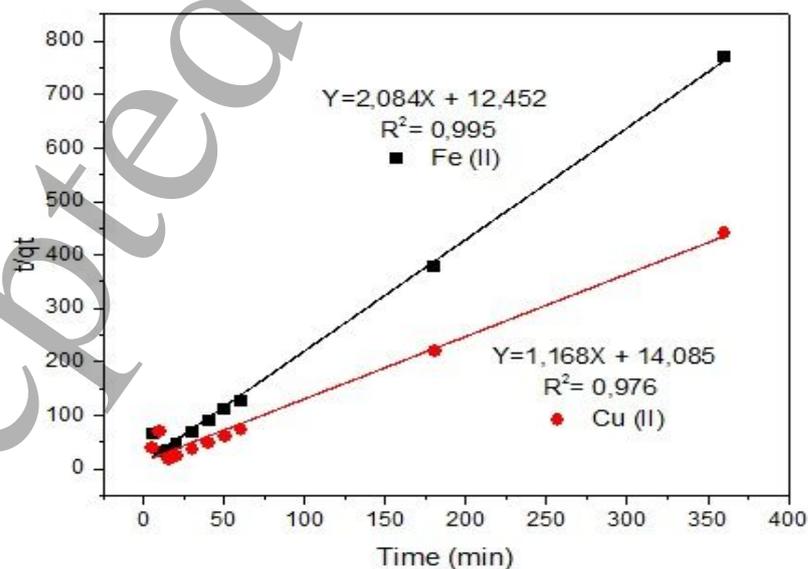


Fig. 5. Kinetic pseudo-first order sorption for Cu(II) and Fe(II) on MCM-41-sox 15% at 25 °C.



1
2
3 **Fig. 6.** Kinetic pseudo-second order sorption for Cu(II) and Fe(II) on MCM-41-sox 15% at 25
4 °C.
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Accepted Manuscript

3.2.2. Effect of equilibrium pH

The adsorption of metal ions depends highly on the pH [31-35]. Stock solutions of Cu (II) and Fe (II) (0.1g/L) were prepared according to the initial pH from 3 to 6. The pH range for each metal ions is taken to avoid hydroxide precipitation at significant pH values. Copper (II) and iron (II) extraction percentages as a function of equilibrium pH (pH_e) are summarized in Table 4.

Table 4. pH effect on the adsorption yield of Cu (II) and Fe (II) by MCM-41-sox15% at 25°C and teq 60min

pH	3	4	5	6
R % Cu(II)	55.25	96.35	53.46	48.53
R % Fe(II)	66.03	98.29	76.85	81.67

Moderate extraction percentage was observed at pH 3 around 55.25% and 66.03% for Cu(II) and Fe(II) respectively. At pH 4, an exponential increase in metal extraction for both metal ions is observed, where the extraction of copper(II) reached 96.35% and iron(II) was 98.29% slightly higher than that found for copper. This difference can be attributed to their reciprocal ionic radius where Cu(II) displays an ionic radius about 73pm and Fe(II) is 70pm. The extraction gap between copper (II) and iron (II) becomes bigger as the pH increase.

3.2.3. Effect of the sox mass ratio on the adsorption

First experiment consists to mix 0.1g of MCM-41-sox with different mass ratios in 10 ml of Cu(II) and Fe(II) (100 mg/L) solutions separately. In the second experiment the same amount of MCM-41-sox added to 10 ml of Cu(II) and Fe(II) (100 mg/L) previously mixed together at 25 °C, teq = 60min and pH 4. The results are illustrated in Table. 5.

Table 5. Mass ratios of sox effect on the adsorption yield of Cu (II) and Fe (II) by MCM-41-sox at 25 °C, $t_{eq} = 60\text{min}$ pH 4.

Mass ratio %		R%				
		5	10	15	20	25
Cu(II)		59.83	57.10	94.29	96.27	96.35
Fe(II)		93.61	84.84	95.52	94.59	98.29
Mixture	Cu(II)	43.81	82.63	95.10	84.16	82.61
	Fe(II)	95.86	38.25	98.24	80.00	79.46

The obtained results clearly shown that, in general, the retention of Cu(II) increases as the mass ration of the sox increases. These results are in agreement with those find by many researches and can be related to the nature of the sox. Moeller et al [36] stated that the pore structure of granular activated carbon and chemistry of the ligand molecule (as chelating agents) probably contribute significantly towards uptake of copper ions and concluded that sox ligand behaves as a bidentate (N, O) ligand and thus could chelate effectively with metal ions like copper and iron. However, the best results are attributed to Fe(II), where de retention yields are higher in all mass ratios.

3.2.4. Adsorption selectivity effect of Cu(II) and Fe(II) by MCM-41-sox 15%

Two solutions containing copper and iron were prepared at 100 mg/L separately then mixed together for a while. An amount of MCM-41-sox was added to the mixture under stirring for 60 min at 25 °C for pH4. From the results given in Table 6 both ions are practically extracted at pH_e 4. MCM-41-sox seems to have an affinity towards iron and copper. The extraction yield of iron is very close to copper around 98.24% and 95.10% respectively.

Table 6. Selective adsorption between copper and iron at 25 °C, teq = 60min pH 4 MCM-41-sox15%-Cu/Fe

Ion	Cu(II)	Fe(II)
R %	95.10	98.24

4. Antimicrobial and antifungal tests

The antibacterial activity against Gram-negative (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853,), Gram-positive (*S. aureus*1 ATCC 25923, *S.aureus*2 ACC 43300) bacteria and also as antifungal against *Candida albicans*ATCC 10231 for the adsorbents was evaluated as showed in the Fig. 7. The diameters of inhibition zones were recorded in Table 7. MCM-sox presents no antibacterial activity versus the microorganisms. The same result was also observed in the case of zeolites and clay mineral used alone [37-39]. The adsorbents samples MCM-sox-Cu15% and MCM-sox-Fe15% presented the excellent antibacterial activity against gram-positive bacteria. However, in the case of Gram-negative bacteria only the antibacterial activity of MCM-sox-Fe15% adsorbent was observed. In the case of MCM-sox-CuFe15% , the antibacterial activity has been greatly improved and has shown an obvious synergistic antibacterial effect, this is probably due to both copper and iron ions which show some antibacterial activity [39, 40], but also to attack targets against microorganisms may be different from each other. A weak antibacterial activity was observed for the adsorbents studied against *Escherichia coli*ATCC 25922. This shows a very great resistance of this bacteria. However, MCM-sox-Cu15% presents no activity antifungal against *Candida albicans*ATCC 10231. Unlike the result found by MCM-sox-Cu15% , MCM-sox-Fe15% presents an activity antifungal. This activity seems to be increased when MCM sox contained both metal ions (MCM-sox-CuFe15%).

Table 7. Antibacterial test results of adsorbents materials MCM-sox, MCM-sox-Cu15%, MCM-sox-Fe15% and MCM-sox-FeCu15% against bacterial and fungal pathogen stains

	Bacterial strains				Fungal strains
	Gram-positive		Gram-negative		C. albicans ATCC 10231
	<i>S. aureus</i> 1 ATCC 25923	<i>S.aureus</i> 2 ATCC 43300	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	
MCM-SOX	NA	NA	NA	NA	NA
MCM-SOX-Cu15%	28mm	23mm	LO	NA	NA
MCM-SOX-Fe15%	27mm	20mm	LO	27mm	23mm
MCM-SOX- CuFe15%	32mm	30mm	LO	25mm	30mm

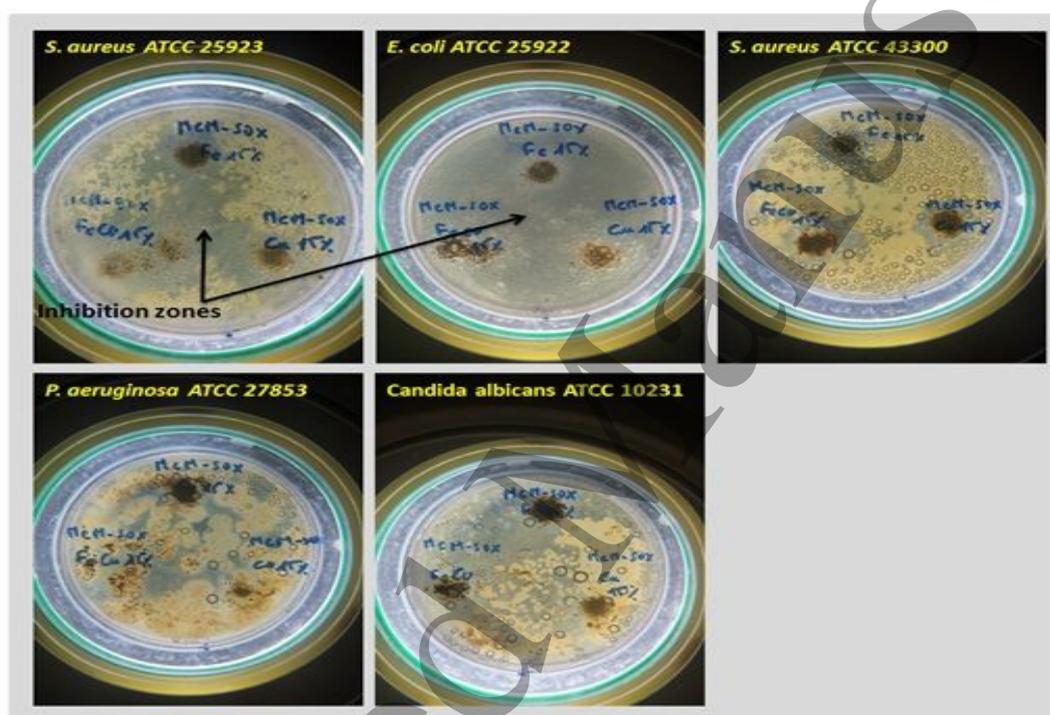


Fig.7. Inhibition zone tests of adsorbents materials MCM-sox, MCM-sox-Cu15%, MCM-sox-Fe15% and MCM-sox-FeCu15% against bacterial and fungal pathogen stains



Scheme. Flow chart of MCM-sox synthesis from waste spent glass

Conclusion

The summary of this work was the removal of divalent metals using hybrid MCM-41-sox mesoporous materials and their uses against antibacterial and antifungal. In this study, the removal of Cu^{2+} and Fe^{2+} using hybrid MCM-41-sox mesoporous materials type synthesized from used spent glass is successfully undertaken. Hybrid MCM-41 with different mass ratio of sox were synthesized, the intercalation of the sox molecules in the pores of the mesoporous during the synthesis did not affect the structure of the MCM-41. The adsorption of Cu^{2+} and Fe^{2+} from aqueous solutions on MCM-41-sox 15% is well described and fit with the pseudo-second order kinetic model. The remediation yield of bivalent metals copper and iron is up to 90% for both ions. The hybrid MCM-sox-Cu15% and MCM-sox-Fe15% presented an excellent antibacterial activity. In the case of MCM-sox-CuFe15%, the antibacterial activity has been greatly improved and has shown an obvious synergistic antibacterial effect. However, MCM-sox-Cu15% presents no activity antifungal against *Candida albicans* ATCC 10231. Unlike the result found by MCM-sox-Cu15%, MCM-sox-Fe15% presents an activity antifungal very promising. This activity seems to be increased when MCM sox contained both metal ions (MCM-sox-CuFe15%).

References

- [1] Ku, Y. and Jung, I.-L. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35, 1 (2001), 135-142.
- [2] Matlock, M. M., Henke, K. R. and Atwood, D. A. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of hazardous materials*, 92, 2 (2002), 129-142.
- [3] Ying, X. and Fang, Z. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *Journal of hazardous materials*, 137, 3 (2006), 1636-1642.
- [4] Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E. and Keiski, R. L. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*, 240, 1-3 (2009), 262-269.
- [5] Yanagisawa, H., Matsumoto, Y. and Machida, M. Adsorption of Zn (II) and Cd (II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 256, 6 (2010), 1619-1623.
- [6] Zhang, L., Yanjun, W., Xiaoyan, Q., Zhenshan, L. and Jinren, N. Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu²⁺ polluted water body. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 6 (2009), 764-769.
- [7] Abo-Farha, S., Abdel-Aal, A., Ashour, I. and Garamon, S. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of hazardous materials*, 169, 1-3 (2009), 190-194.
- [8] Motsi, T., Rowson, N. and Simmons, M. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 1-2 (2009), 42-48.
- [9] Kebir, Z. A. M., Mokhtar, A., Adjdir, M., Bengueddach, A. and Sassi, M. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles intercalated kenyaite materials. *Materials Research Express* (2018).
- [10] Zahraoui, M., Mokhtar, A., Adjdir, M., Bennabi, F., Khaled, R., Djelad, A., Bengueddach, A. and Sassi, M. Preparation of Al-magadiite material, copper ions exchange and effect of counter-ions: antibacterial and antifungal applications. *Research on Chemical Intermediates* (2018), 1-12.
- [11] Bouazza, D., Miloudi, H., Adjdir, M., Tayeb, A. and Boos, A. Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. *Applied Clay Science*, 151 (2018), 118-123.
- [12] Boudahri, M., Bouazza, D., Adjdir, M., Miloudi, H., Abdelkader, N. and Tayeb, A. Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal. *Research on Chemical Intermediates*, 44, 10 (2018), 6105-6117.
- [13] Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280, 2 (2004), 309-314.
- [14] Hui, K., Chao, C. Y. H. and Kot, S. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of hazardous materials*, 127, 1-3 (2005), 89-101.
- [15] Adjdir, M., Ali-Dahmane, T. and Weidler, P. G. The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 6-7 (2009), 793-800.
- [16] Chen, C.-Y., Li, H.-X. and Davis, M. E. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous materials*, 2, 1 (1993), 17-26.
- [17] Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 8 (1993), 680-682.

- 1
2
3 [18] Fazaeli, Y., Amini, M. M., Mohajerani, E., Sharbatdaran, M. and Torabi, N. Grafting
4 aluminum (III) 8-hydroxyquinoline derivatives on MCM-41 mesoporous silica for tuning of
5 the light emitting color. *Journal of colloid and interface science*, 346, 2 (2010), 384-390.
- 6 [19] Adjdir, M., Ali-Dahmane, T., Friedrich, F., Scherer, T. and Weidler, P. The synthesis of
7 Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source. *Applied Clay Science*, 46, 2 (2009),
8 185-189.
- 9 [20] Adjdir, M., Bendeddouche, C. K., Benhaoua, H., Kaid, M., Karmaoui, M., Boudinar, M.
10 and Weidler, P. G. Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay
11 by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. *Comptes Rendus*
12 *Chimie*, 18, 4 (2015), 385-390.
- 13 [21] *Food Science and Technology: International Series*. Academic Press, City, 2008.
- 14 [22] Luan, Z., Cheng, C.-F., Zhou, W. and Klinowski, J. Mesopore molecular sieve MCM-41
15 containing framework aluminum. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 3 (1995), 1018-1024.
- 16 [23] Beck, J. S., Vartuli, J., Roth, W. J., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C.,
17 Olson, D. H., Sheppard, E. and McCullen, S. A new family of mesoporous molecular sieves
18 prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 27
19 (1992), 10834-10843.
- 20 [24] Ali-Dahmane, T., Adjdir, M., Hamacha, R., Villieras, F., Bengueddach, A. and Weidler,
21 P. G. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the
22 mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. *Comptes Rendus*
23 *Chimie*, 17, 1 (2014), 1-6.
- 24 [25] Villegas, M. F., Garcia-Uriostegui, L., Rodríguez, O., Izquierdo-Barba, I., Salinas, A. J.,
25 Toriz, G., Vallet-Regí, M. and Delgado, E. Lysine-Grafted MCM-41 Silica as an Antibacterial
26 Biomaterial. *Bioengineering*, 4, 4 (2017), 80.
- 27 [26] Sirotin, S. V., Moskovskaya, I. F. and Romanovsky, B. V. Synthetic strategy for Fe-
28 MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation.
29 *Catalysis Science & Technology*, 1, 6 (2011), 971-980.
- 30 [27] Sirotin, S., Moskovskaya, I., Kolyagin, Y. G., Yatsenko, A. and Romanovsky, B. Iron
31 (III) chloride supported on MCM-41 molecular sieve as a catalyst for the liquid-phase
32 oxidation of phenol. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 3 (2011), 390-396.
- 33 [28] Gupta, B. S., Curran, M., Hasan, S. and Ghosh, T. Adsorption characteristics of Cu and
34 Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management*, 90, 2 (2009), 954-960.
- 35 [29] Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and*
36 *interface science*, 276, 1 (2004), 47-52.
- 37 [30] Azizian, S. A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the
38 basis of adsorption kinetic data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 1 (2006), 76-
39 81.
- 40 [31] Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. and Yürüm, Y. Batch removal of copper (II)
41 and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification*
42 *Technology*, 18, 3 (2000), 177-184.
- 43 [32] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E. Adsorption of
44 heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water research*,
45 37, 7 (2003), 1619-1627.
- 46 [33] Chaiyasith, S., Chaiyasith, P. and Septhum, C. Removal of cadmium and nickel from
47 aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand. *J. Sci. Technol*, 11, 2
48 (2006).
- 49 [34] Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and Mentasti, E. Adsorption of
50 heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and*
51 *Interface Science*, 299, 2 (2006), 537-546.
- 52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 [35] Chen, C.-Y., Chiang, C.-L. and Chen, C.-R. Removal of heavy metal ions by a chelating
4 resin containing glycine as chelating groups. *Separation and Purification Technology*, 54, 3
5 (2007), 396-403.

6 [36] Moeller, T. and Ramaniah, M. V. The Chemistry of Thorium. VI. 1 Some Observations
7 on the 5, 7-Dihalo-8-quinolinol Chelates of Thorium. *Journal of the American Chemical*
8 *Society*, 76, 7 (1954), 2022-2024.

9 [37] Rivera-Garza, M., Olgun, M., Garcia-Sosa, I., Alcántara, D. and Rodriguez-Fuentes, G.
10 Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and*
11 *Mesoporous Materials*, 39, 3 (2000), 431-444.

12 [38] Top, A. and Ülkü, S. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and
13 resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*, 27, 1-2 (2004), 13-19.

14 [39] TAN, S. Z., ZHANG, K. H., ZHANG, L. L., XIE, Y. S. and LIU, Y. L. Preparation and
15 characterization of the antibacterial Zn²⁺ or/and Ce³⁺ loaded montmorillonites. *Chinese*
16 *Journal of Chemistry*, 26, 5 (2008), 865-869.

17 [40] Yunhua, Y., Guangjian, D., Shaozao, T., Yingliang, L., Qingshan, S. and Ouyang, Y.
18 Structure and synergetic antibacterial effect of zinc and cerium carried sodium zirconium
19 phosphates. *Journal of Rare Earths*, 29, 4 (2011), 308-312.
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

ملخص: يهدف هذا العمل إلى تعزيز قدرة امتصاص MCM-Sox الهجينة منخفضة التكلفة تجاه أيونات النحاس Cu^{2+} والحديد Fe^{2+} بشكل منفصل وكخليط، ثم استخدامها في الأنشطة المضادة للجراثيم والفطريات وأيضاً في التفاعل الحفاز للـ MCM-41 من خلال تطبيقه في تفاعل Knoevenagel. المتوسط المسامي تم تصنيعه من الزجاج المستخدم وذلك كمصدر للسيلييس والألمنيوم. الهجين المتوسط المسامي MCM-41 تم الحصول عليه بواسطة إقحام حمض 8-هيدروكسيكينولين 5-سلفونات (Sox) في مسام MCM-41 بنسب كتلية مختلفة (5، 10، 15، 20 و 25%). الهجانن الصلبة المتحصل عليها تم التحقق منها بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) ووجود Sox في MCM-41 تم التحقق منه عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR). تأثير وقت الاتصال، درجة الحموضة pH الأولية، تركيزات المعادن الثقيلة ومحتوى Sox على كفاءة الإمتزاز تمت دراستها كلها. تم تطبيق متساوي الحرارة من الدرجة شبه الأولى/الثانية لتحديد كفاءة المادة الصلبة الهجينة. البيانات التجريبية توافقت جيداً مع نموذج الدرجة شبه الثانية لامتناس Cu^{2+} و Fe^{2+} . الغلة القصوى لـ Cu^{2+} و Fe^{2+} بلغت على التوالي 94,29% و 95,52%. في حين أن غلة الاستخراج للمعادن الأيونية ازدادت لتبلغ على التوالي 98,24% و 95,10% للحديد والنحاس عندما يتم خلط المحلولين معاً. الهجانن MCM-41-Sox Cu، Fe، Fe/Cu ذات العائد العالي في الاستخراج تم استخدامهم كمثبطات مضادة للجراثيم ضد سلبية الغرام (E. coli ATCC 25922، P. aeruginosa ATCC 27853)، إيجابية الغرام (S. aureus1 ATCC 25923، S. aureus2 ATCC 43300) وأيضاً كمضاد للفطريات ضد Candida Albicans ATCC 10231. النتائج التي تم الحصول عليها من استخدام الهجانن MCM-41-Sox Cu، Fe، Fe/Cu هي مواد جدّ واعدة في مجال الإمتزاز والمجالات المضادة للميكروبات. النتائج التي تم الحصول عليها من التطبيق العضوي لبقية الهجانن MCM-Sox-Cu، Fe، Fe/Cu كمحفزات غير متجانسة تبدو مواد واعدة للغاية في تفاعلات التكثيف لـ Knoevenagel بدون مذيب.

كلمات البحث: الزجاج المستخدم، MCM-41-Sox، الإمتزاز، المعادن الثقيلة، مضادات الميكروبات، تفاعل Knoevenagel.

Abstract: This work aims to the enhancement of a hybrid low-cost MCM-Sox adsorption capacity towards copper and iron ions separately and as a mixed solution and subsequently their use in antibacterial and antifungal activities and it's also reports the preparation, characterization of a crystalline modified mesoporous type MCM-41 and its application in Knoevenagel reaction. MCM-41 mesoporous were synthesized from used spent glass as a source of silicon and aluminium. The hybrid MCM-41 mesoporous material was obtained by impregnation of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid on the MCM-41 pores under different mass ratios (5, 10, 15, 20, and 25%). The hybrid solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), and the presence of 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid in hybrid MCM-41 is verified by infrared spectroscopy. The effect of contact time, initial pH of a solution, heavy metal concentrations, and 8-hydroxyquinoline 5-sulfonic acid content on the adsorption efficiency were investigated. Pseudo-first/second-order isotherms are applied to determine the efficiency of hybrid solid. The experimental data fitted well with the pseudo-second-order model for Cu^{2+} and Fe^{2+} adsorption. Maximum yields for Cu^{2+} and Fe^{2+} were 94% and 95% respectively. However, the extraction yield for both ion metals seems to be increase to reach 98.24% and 95.10% for iron and copper respectively when both solutions are mixed together. The hybrid MCM-41 materials with the highest extraction yield for both metal ions separately and as a mixed solution are applied as antibacterial inhibitors against Gram-negative (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), Gram-positive (*S. aureus1* ATCC 25923, *S. aureus2* ATCC 43300) bacteria and also as an antifungal against *candida Albicans* ATCC 10231. The obtained results of the application of hybrid MCM-Sox Cu, Fe, and Cu/Fe as antibacterial and antifungal inhibitors seem to be very promising material in the adsorption and antimicrobial fields. The results obtained from the organic application of the rest of hybrid MCM-Sox Cu, Fe, and Cu/Fe as a heterogeneous catalyst seem to be very promising materials in the condensation reactions of Knoevenagel without solvent.

Key words: Waste Glass, MCM-41-Sox, Adsorption, Heavy Metals, Antimicrobial, Knoevenagel Reaction.

Résumé : Ce travail vise à l'amélioration d'une capacité d'adsorption hybride MCM-Sox à faible coût vers les ions cuivre et fer séparément et en tant que solution mixte et par la suite, leur utilisation dans des activités antibactériennes et antifongiques et il rapporte également la préparation, la caractérisation d'un mésoporeux modifié cristallin type MCM-41 et son application dans la réaction de Knoevenagel. Le MCM-41 mésoporeux a été synthétisé à partir de verre usagé comme source de silice et d'aluminium. Le matériau mésoporeux hybride MCM-41 a été obtenu par imprégnation d'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate sur les pores du MCM-41 sous différents rapports de masse (5, 10, 15, 20 et 25%). Les solides hybrides ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) et la présence d'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate dans l'hybride MCM-41 est vérifiée par spectroscopie infrarouge. L'effet du temps de contact, du pH initial d'une solution, des concentrations de métaux lourds et de la teneur en acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonate sur l'efficacité d'adsorption a été étudié. Des isothermes de pseudo-premier / second ordre sont appliqués pour déterminer l'efficacité d'un solide hybride. Les données expérimentales correspondaient bien au modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Cu^{2+} et Fe^{2+} . Les rendements maximaux pour Cu^{2+} et Fe^{2+} étaient respectivement de 94% et 95%. Cependant, le rendement d'extraction pour les deux métaux ioniques semble augmenter pour atteindre respectivement 98,24% et 95,10% pour le fer et le cuivre lorsque les deux solutions sont mélangées ensemble. Les matériaux hybrides MCM-41-Sox avec le rendement d'extraction le plus élevé pour les ions métalliques séparément et sous forme de solution mélangée sont appliqués comme inhibiteurs antibactériens contre Gram négatif (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), Gram positif (*S. aureus1* ATCC 25923, *S. aureus2* ATCC 43300) et également comme antifongique contre *Candida Albicans* ATCC 10231. Les résultats obtenus de l'application d'hybrides MCM-Sox Cu, Fe et Cu / Fe comme inhibiteurs antibactériens et antifongiques semblent être matériau très prometteur dans les domaines de l'adsorption et des antimicrobiens. Les résultats obtenus à partir de l'application organique du reste de MCM-Sox hybride Cu, Fe et Cu / Fe en tant que catalyseur hétérogène semblent être des matériaux très prometteurs dans les réactions de condensation de Knoevenagel sans solvant.

Mots clés : Verre Usagé, MCM-41-Sox, Adsorption, Métaux Lourds, Antimicrobien, Réaction Knoevenagel.