

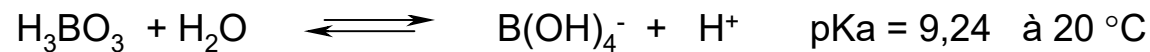
**Les solides mésoporeux**

**Adsorption de polluants en  
phase liquide**

## Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

### ↳ piégeage du bore (B) des effluents aqueux

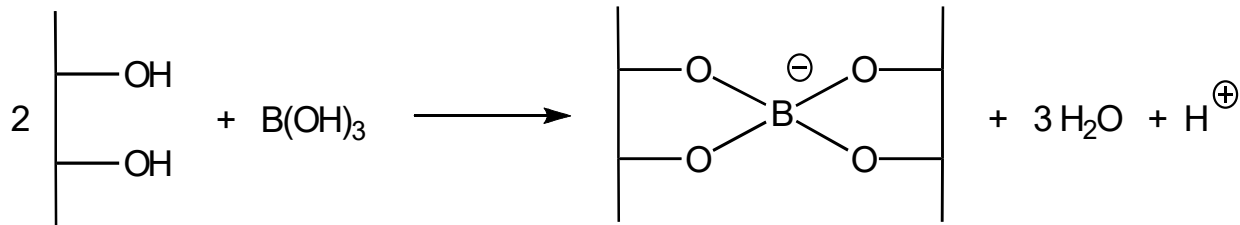
- 2 formes majoritaires :



- élément très largement utilisé dans les engrais

- norme WHO (World Health Organisation) :  $[\text{B}] < 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les eaux potables

- mécanisme d'adsorption : complexation par des polyols



↳ utilisation des solides mésoporeux comme supports solides

↳ utilisation de la mésoporosité pour greffer des polyols

# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

## ↳ Silices mésoporeuses : MCM-41 et SBA-15

Synthèse hydrothermale

- MCM-41 → tensioactif ionique

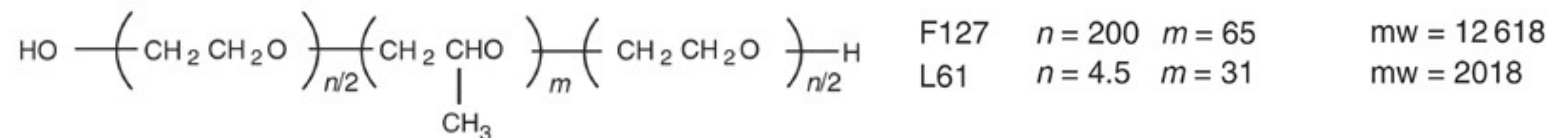
CTMA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, n = 16, bromure d'héxadécyltriméthylammonium (C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>)  
= bromure de cétyltriméthyl ammonium



- SBA-15 → tensioactif non ionique

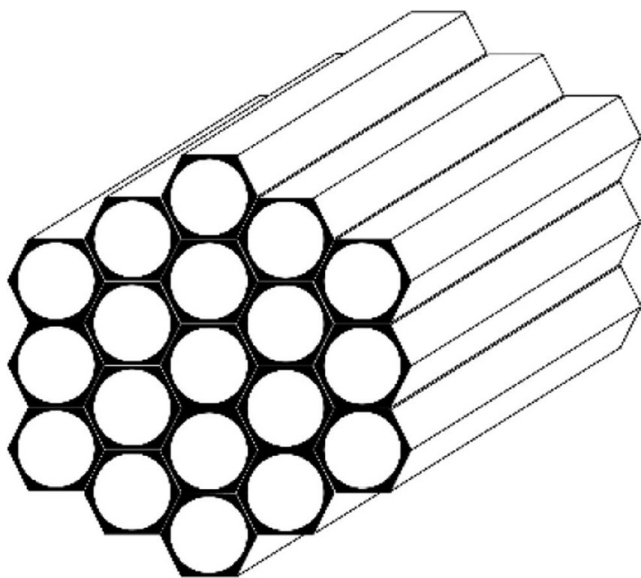
Pluronic<sup>®</sup> : copolymère tribloc EO-PO-EO

(Polyéthylène Oxyde - Polypropylène Oxyde - Polyéthylène Oxyde)



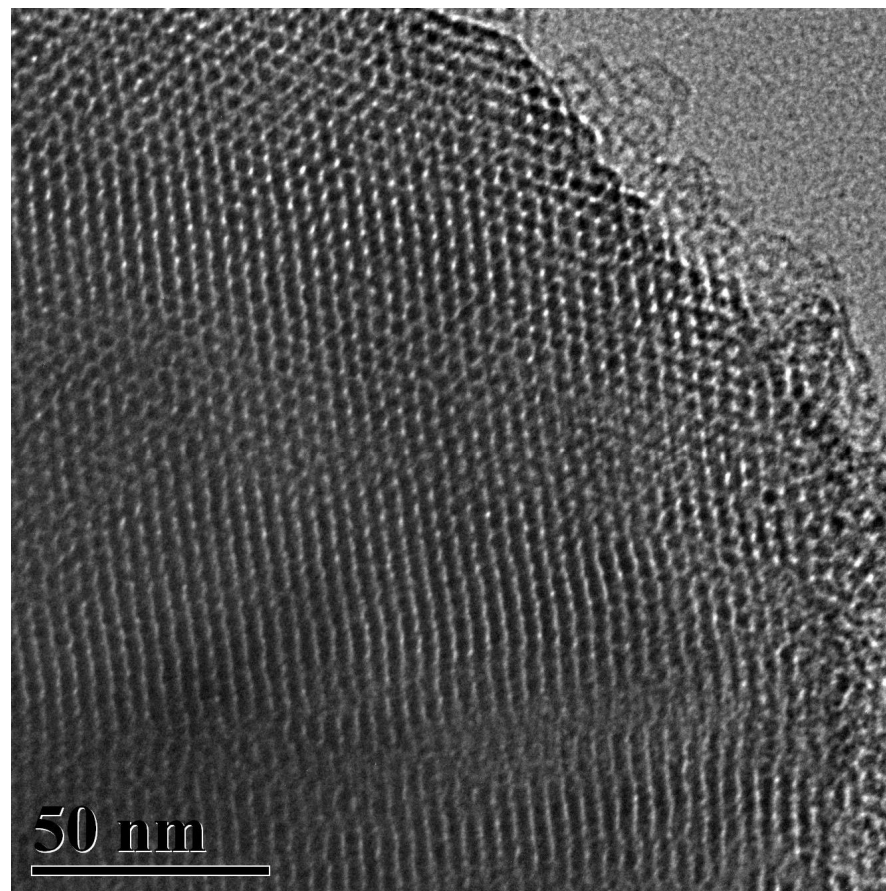
# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

## ↳ propriétés texturales



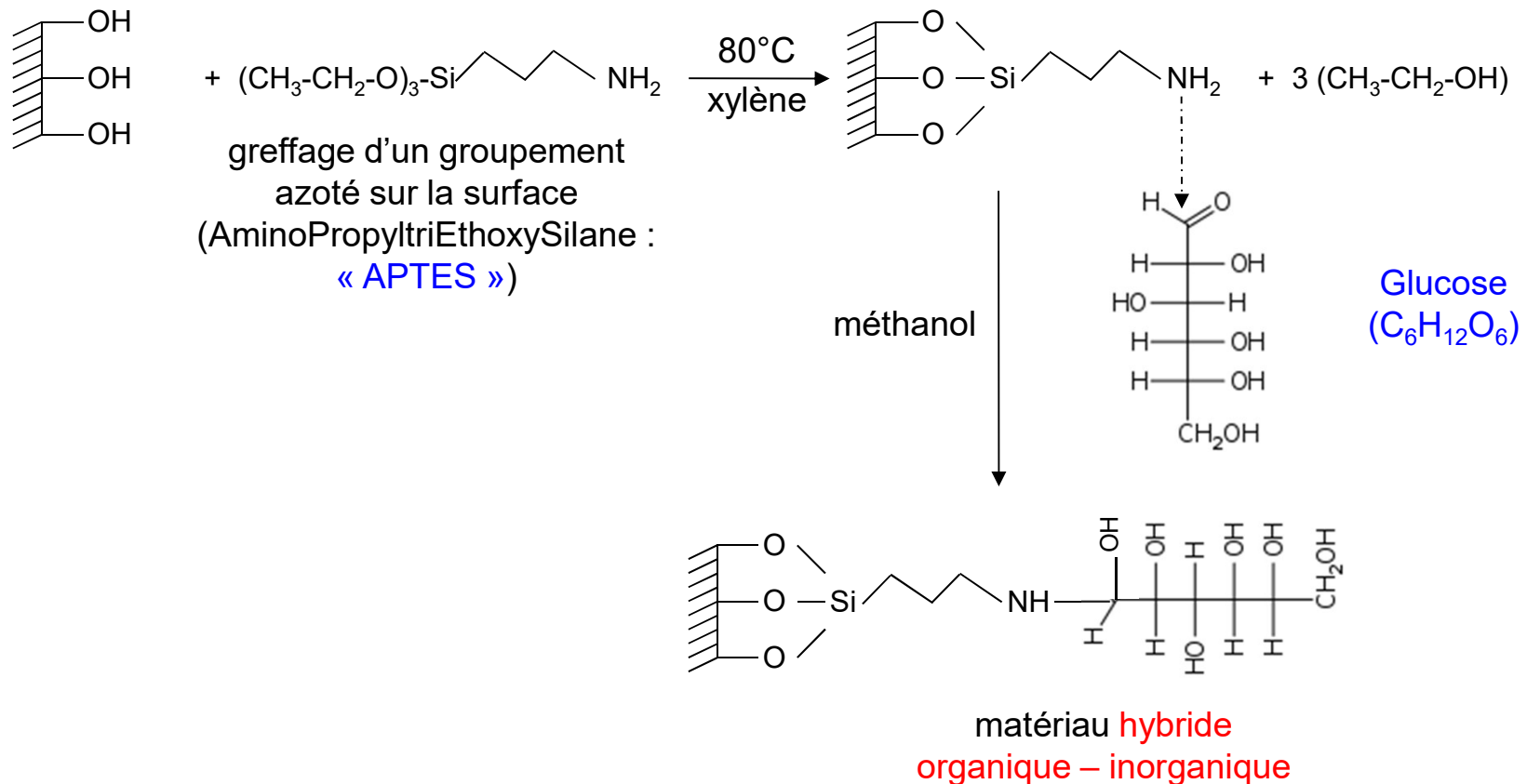
Porosité en nid d'abeille

MCM-41



# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

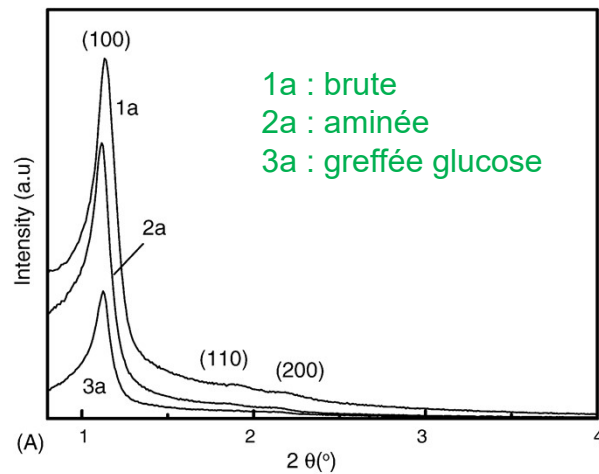
## fonctionnalisation par le glucose



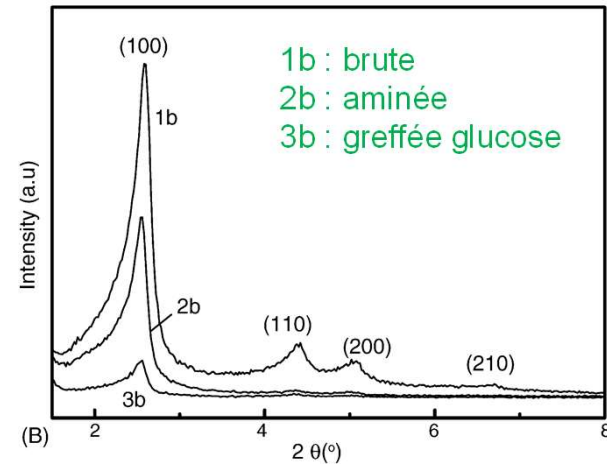
↗ nombre de sites complexants positionnés sur une chaîne flexible et mobile

# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

## ↳ diffraction des rayons X



SBA-15



MCM-41

⇒ pics caractéristiques de la **symétrie hexagonale**

⇒ pas de modification de la **position des pics** suite au greffage

↳ **charpente minérale non modifiée**

⊃ **intensité** des pics, dès la première étape

↳ adsorption rayonnement X par la matière organique

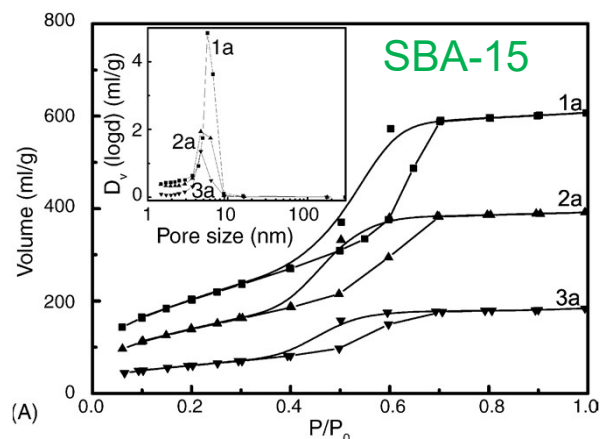
↳ **signature de la présence du groupement aminé et du glucose dans la porosité**

⊃ **intensité** plus marquée pour MCM-41 ⇒ modification plus importante de porosité

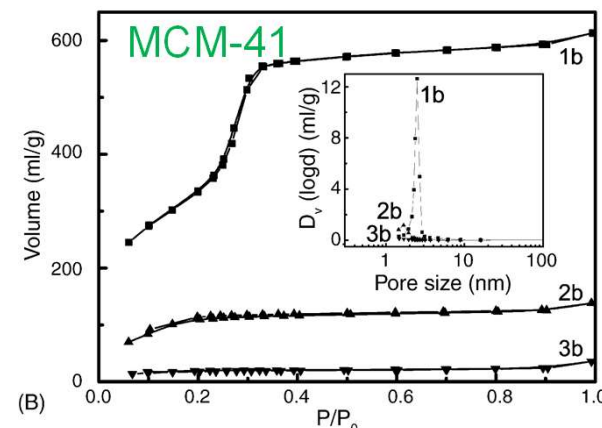
(A confirmer par mesure  $S_{\text{BET}}$ )

# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

↪ adsorption-désorption N<sub>2</sub>@77K + distribution tailles de pores (BJH ads.)



type IV, hystérésis H1 ⇒ larges mésopores



pas d'hystérésis ⇒ mésopores  $\varnothing < 4$  nm

| Echantillon |         | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_p$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\varnothing_{\text{pores}}$<br>(nm) |
|-------------|---------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|
| SBA-15      | brute   | 755                                                      | 0,94                                           | 5,6                                  |
|             | aminée  | 524                                                      | 0,61                                           | 4,6                                  |
|             | glucose | 224                                                      | 0,29                                           | 4,2                                  |
| MCM-41      | brute   | 1260                                                     | 0,95                                           | 2,5                                  |
|             | aminée  | 457                                                      | 0,21                                           | 1,7                                  |
|             | glucose | 69                                                       | 0,056                                          | < 1,5                                |

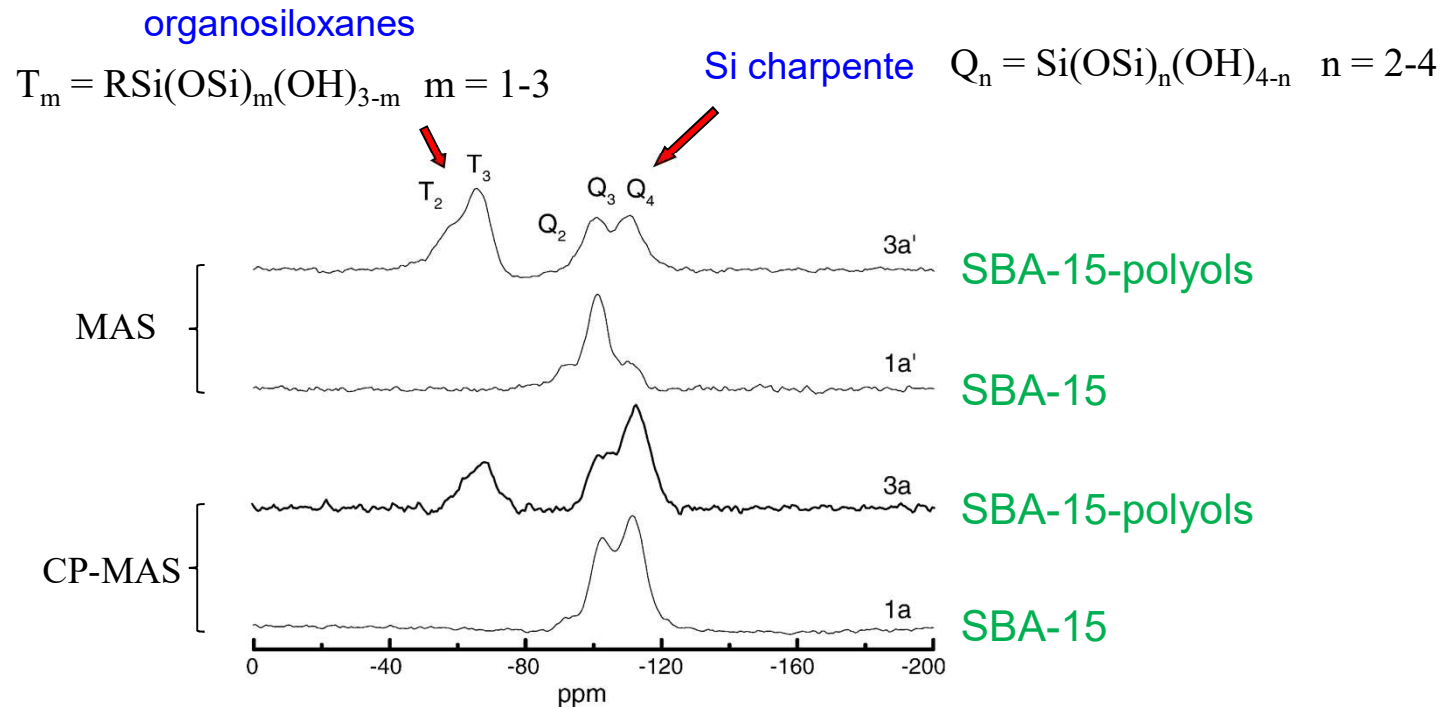
↘  $S_{\text{BET}}$  au cours des étapes de greffage  
⇒ signature de la présence de matière organique dans les pores

↘ Nettement plus marquée pour la MCM-41  
⇒ confirme observation DRX

↘  $V_{\text{poreux}}$   
~ 70% pour SBA-15 / ~ 95% pour MCM-41

# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

## RMN $^{29}\text{Si}$

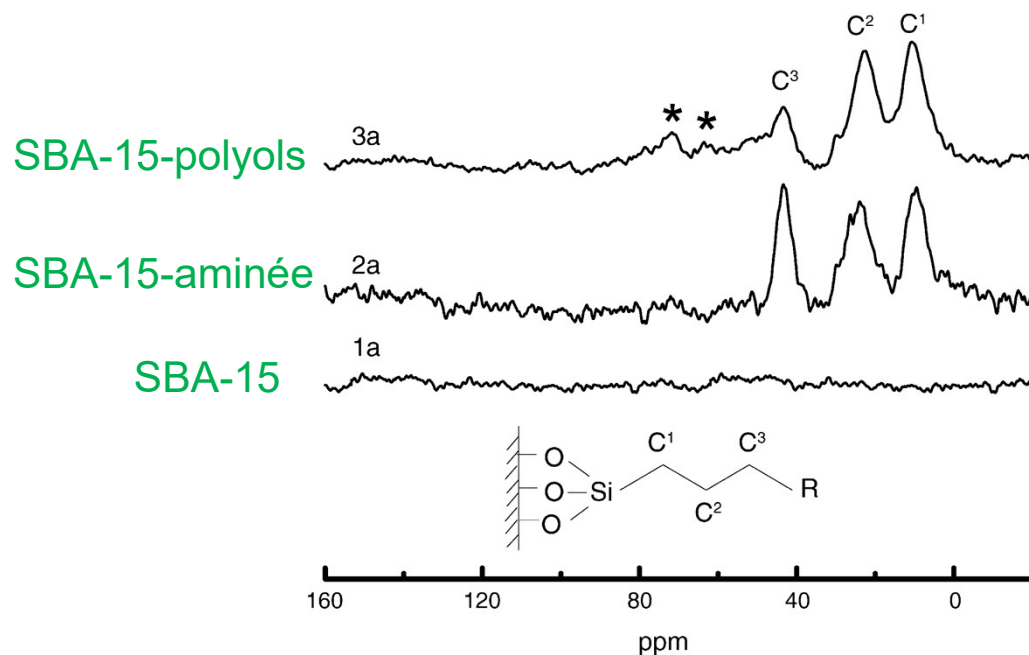


- organosiloxanes  $\Rightarrow$  présence de **matière organique liée** à la charpente minérale
- %silanols =  $(2Q_2 + Q_3)/(2Q_2 + Q_3 + Q_4) \times 100$   
 %silanols  $\searrow$  de 42% à 34% après fonctionnalisation  
 $\Rightarrow$  **fonctionnalisation incomplète** (accessibilité des sites OH difficile pour le glucose)  
 $\Rightarrow$  Le matériau conserve des **propriétés hydrophiles** (groupes OH résiduels)



## Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

### RMN $^{13}\text{C}$



- Avant greffage : pas de signal du carbone
- Après 1<sup>ère</sup> étape : 3 pics caractéristiques des groupes aminopropyl
- Après 2<sup>ème</sup> étape : apparition de 2 nouveaux pics attribués aux atomes de carbone du glucose

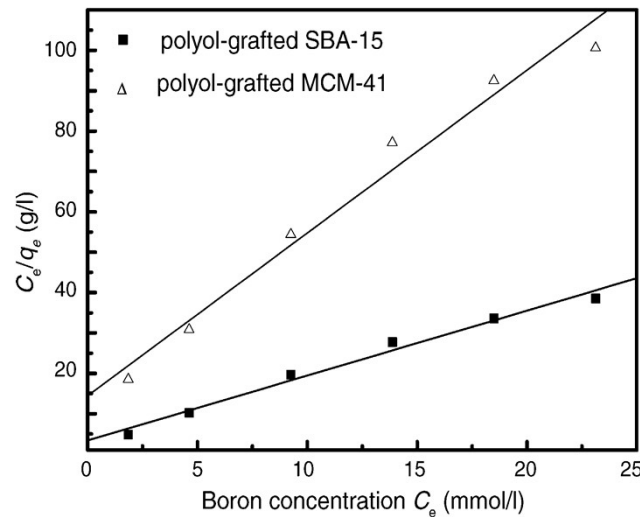
⇒ Présence de glucose

RMN  $^{13}\text{C}$  ne permet pas de distinguer greffage chimique / adsorption

# Adsorption du bore par des silices fonctionnalisées

## ↳ isothermes d'adsorption

0,25g adsorbant, 10 mL  
solution  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (20-250 ppm),  
30°C, 24h



Modélisation par équation  
de Langmuir

$Q_{\text{ads}}$  (SBA15-polyol)  $\sim 0,63 \text{ mmol.g}^{-1}$        $Q_{\text{ads}}$  (MCM41-polyol)  $\sim 0,25 \text{ mmol.g}^{-1}$

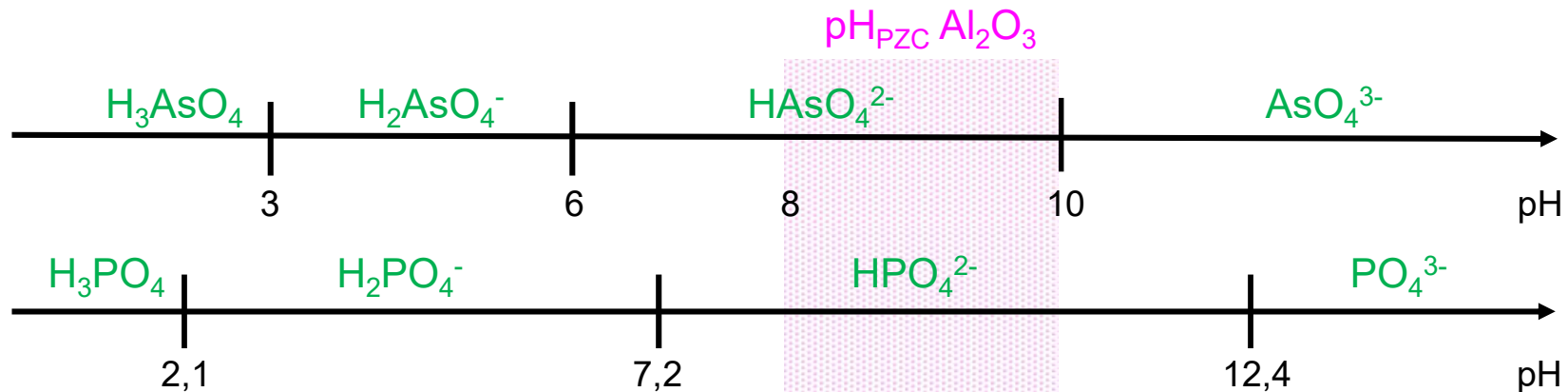
$Q_{\text{ads}}$  (MCM-41/SBA-15 non greffées)  $< 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$

$Q_{\text{ads}}$

- porosité MCM41 < SBA-15  $\Rightarrow$  l'obstruction des pores gêne l'accessibilité des sites d'adsorption
- SBA-15 : présence de micropores : adsorption dans les micropores ?
- Autres adsorbants :  $Q_{\text{ads}}$  (vermiculite)  $\sim 0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$   
 $Q_{\text{ads}}$  (résines polymères) : jusqu'à  $0,9 \text{ mmol.g}^{-1}$
- Adsorption irréversible complexation = chimisorption

## Adsorption de l'arsenic et du phosphore

- En solution, « As » et « P » sont combinés à « O »  $\Rightarrow$  formation d'anions
- « As » et « P » existent à différents d.o. : +III, +V
- Différentes spéciations selon le pH

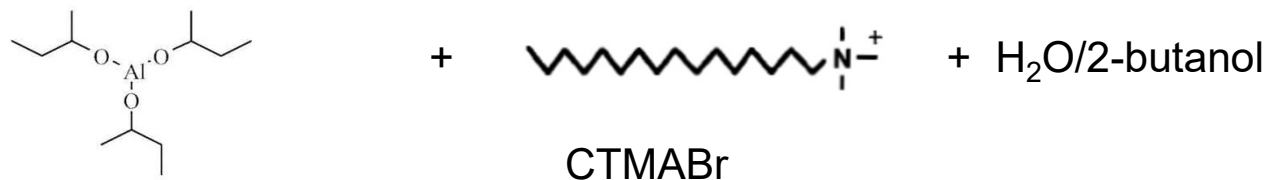


- adsorbants classiques  $\rightarrow$ 
    - $\rightarrow$  alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
    - $\rightarrow$  charbons actifs
    - $\rightarrow$  goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )
    - $\rightarrow$  gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )
- } capacités d'adsorption faibles  
cinétiques lentes
- non retenus par les zéolithes ou argiles (charpente négative)

**$\Rightarrow$  Utilisation d'une alumine mésoporeuse**

## Adsorption de l'arsenic et du phosphore

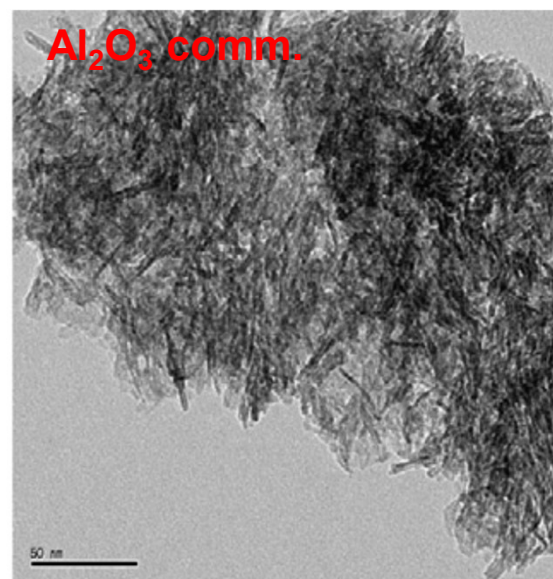
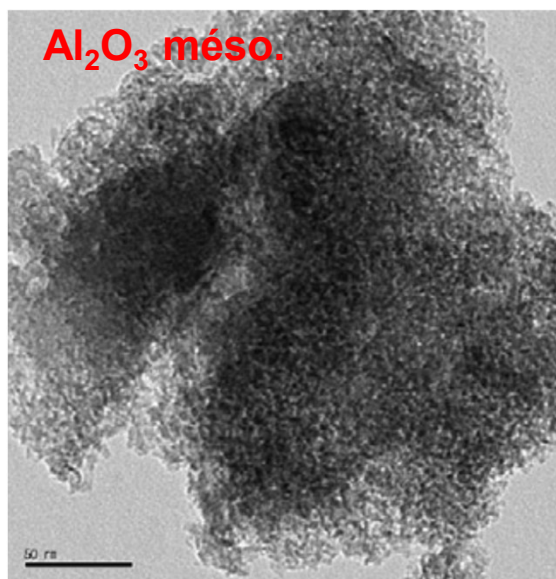
### ↳ Synthèse $\text{Al}_2\text{O}_3$ mésoporeuse



- Sol-gel, voie hydrothermale (100°C, 24 h) + calcination 500°C, 4 h  
⇒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mésoporeuse activée
- Comparaison des propriétés avec une **alumine commerciale : pseudo boehmite**

MET

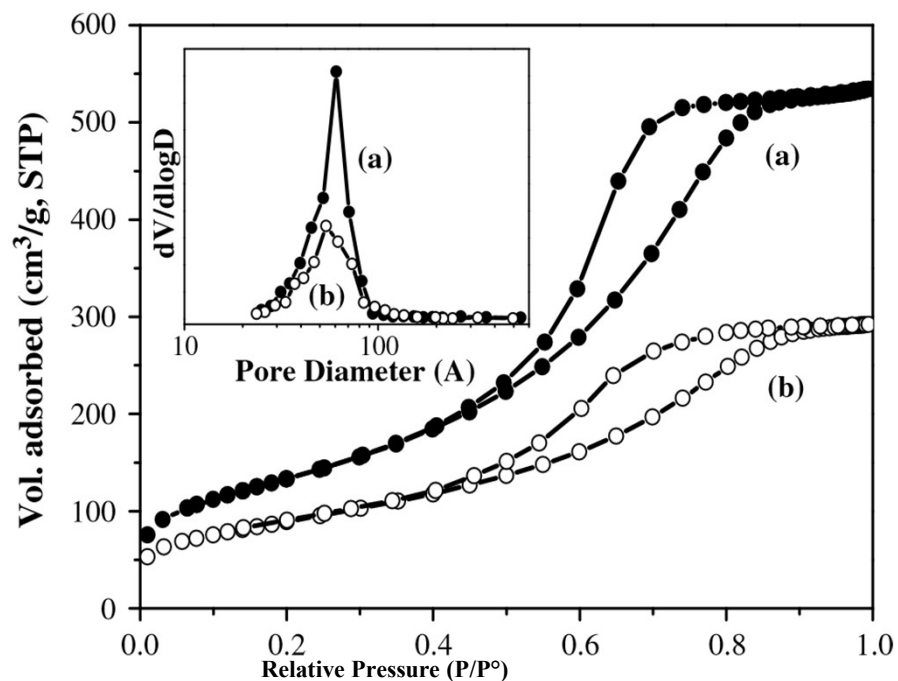
Texture  
vermiculaire



Texture  
fibreuse

## Adsorption de l'arsenic et du phosphore

$N_2@77K$



$Al_2O_3$  méso.

$Al_2O_3$  comm.

⇒ Isothermes type IV + hystérésis

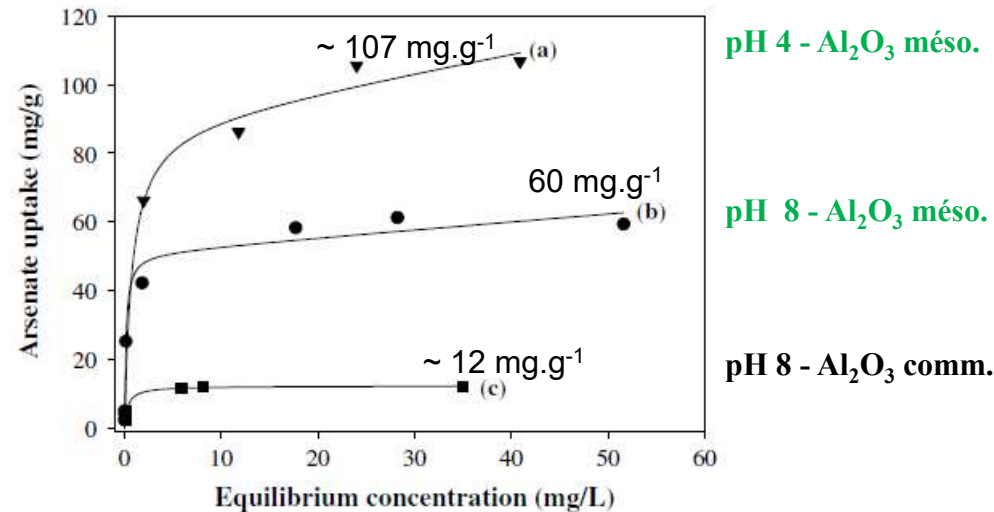
| Adsorbant       | $S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | $V_{pores}$<br>( $cm^3/g$ ) | $\varnothing$ Pores<br>(nm, BJH) |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| $Al_2O_3$ méso. | 483                      | 0,82                        | 4,9                              |
| $Al_2O_3$ comm. | 322                      | 0,45                        | 4,5                              |

↑ x 1,5

↑ x 1,8

## Adsorption de l'arsenic et du phosphore

➤ **isothermes d'adsorption de l'arsenic** ( $C_0 = 10$  à  $70 \text{ mg.L}^{-1}$ )



⇒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  méso : adsorption pH 4 > pH 8 ( $107 \text{ mg.g}^{-1} > 60 \text{ mg.g}^{-1}$ )

A pH = 4, les interactions substrat / polluant sont favorisées

Surface matériau positive : sites  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  / polluant négatif :  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

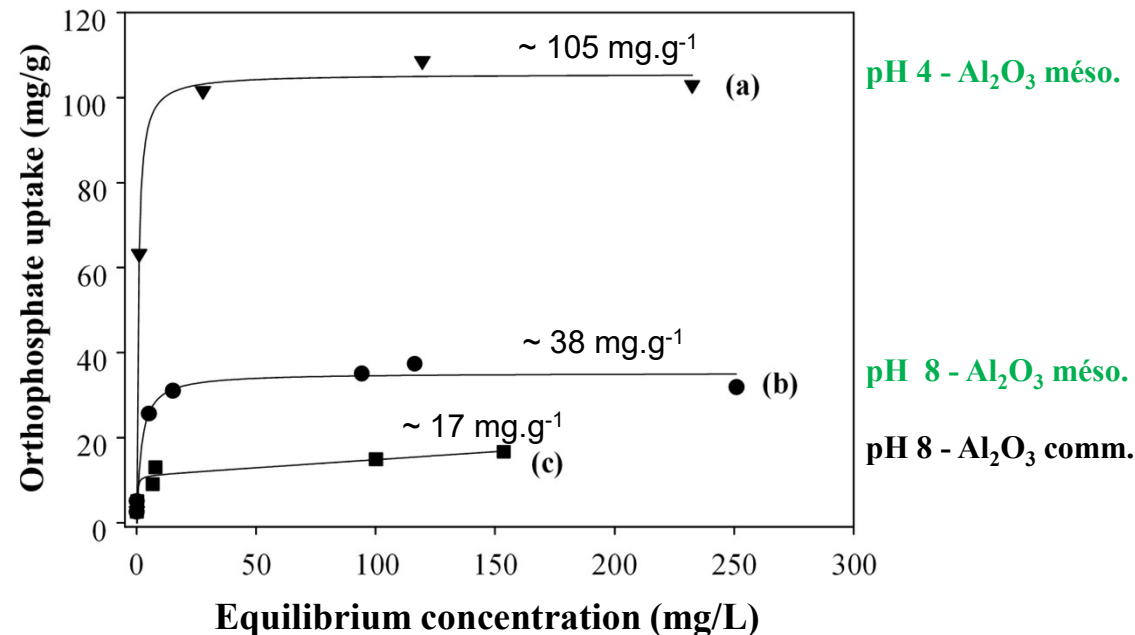
⇒ **interactions coulombiennes**

⇒ A pH 8 :  $Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ méso} \gg Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comm.} \Rightarrow Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ méso} \sim 5 \times Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comm.}$

**$S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{poreux}}$  plus élevés ⇒ augmentation interactions avec le polluant**

## Adsorption de l'arsenic et du phosphore

➤ **isothermes d'adsorption des phosphates** ( $C_0 = 10$  à  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ )



⇒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  méso : adsorption pH 4 > pH 8 ( $105 \text{ mg.g}^{-1} > 38 \text{ mg.g}^{-1}$ )

⇒ interactions coulombiennes  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  /  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

⇒ A pH 8 :  $Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ méso} > Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comm.}$  ⇒  $Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ méso} \sim 2 \times Q_{\text{ads}} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comm.}$

⇒ **Bonne corrélation des valeurs de  $S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{poreux}}$  avec les capacités d'adsorption pour les deux polluants**

**Les solides mésoporeux**

**Adsorption de polluants  
gazeux**



## Capture de $\text{H}_2\text{S}$ par un composite $\text{SiO}_2 / \text{ZnO}$

- $\text{H}_2\text{S}$  → effluent gazeux industriel répandu (sidérurgie, usines raffinage pétrole...)
  - gaz toxique (mortel en 30 min si  $[\text{H}_2\text{S}] > 500$  ppm)
  - responsable de l'oxydation des pipelines si concentration trop élevée
  - génère  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  par dégradation (responsables des pluies acides)
- méthodes conventionnelles de dépollution : adsorption
  - charbons actifs
  - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
  - zéolithes
  - argiles contenant du fer (précipitation  $\text{FeS}$ )

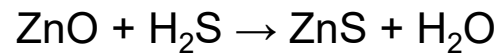
⇒ Problèmes de tenue mécanique, poussières, porosité tortueuse rapidement inaccessible



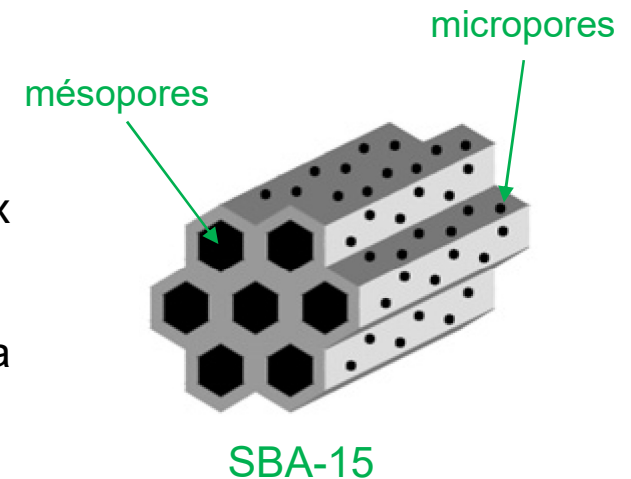
## Capture de H<sub>2</sub>S par un composite SiO<sub>2</sub> / ZnO

➤ Développement d'une **silice micro/méso poreuse (SBA-15)**  
+ dépôt de **nanoparticules de ZnO** sur la surface

**Objectifs** → dégradation de H<sub>2</sub>S par réaction avec ZnO et précipitation de ZnS



- **SBA-15** ⇨ réseau interne de canaux mésoporeux interconnectés par des micropores
- **Sites actifs** ⇨ nanoparticules de ZnO déposées sur la surface de SBA-15



- ⇒ utilisation des mésopores pour acheminer le gaz vers les sites actifs
- ⇒ réactions de piégeage dans les micropores et sur la surface des mésopores

## Capture de H<sub>2</sub>S par un composite SiO<sub>2</sub> / ZnO

### ↳ Synthèse composite SBA-15 / ZnO

- synthèse de SBA-15 par voie classique (hydrothermale, TEOS, Pluronic®)
- activation (550°C, 5h)
- dispersion du matériau dans une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sous ultrasons
- précipitation et dispersion de particules de ZnCO<sub>3</sub> dans le réseau mésoporeux



- calcination et décomposition du carbonate (250°C)

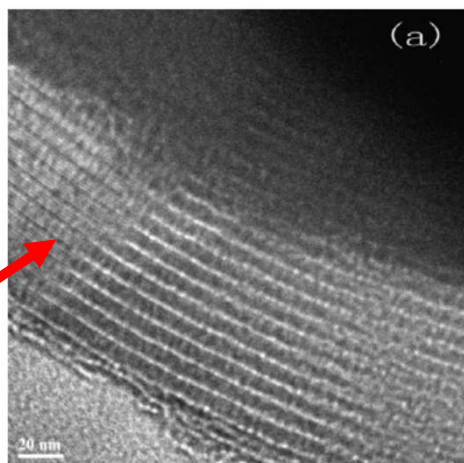


## Capture de $\text{H}_2\text{S}$ par un composite $\text{SiO}_2 / \text{ZnO}$

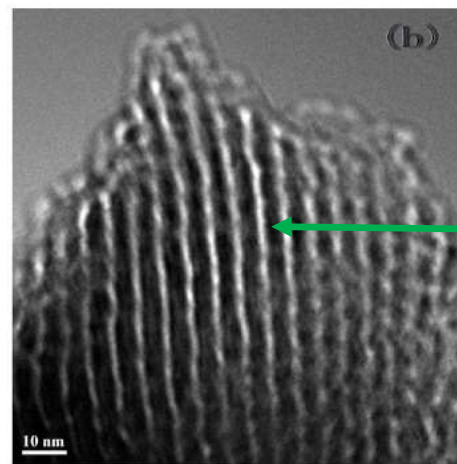
### ⇒ Caractérisation composite SBA-15 / ZnO

MET

réseau silicique  
(nid d'abeille)



SBA-15

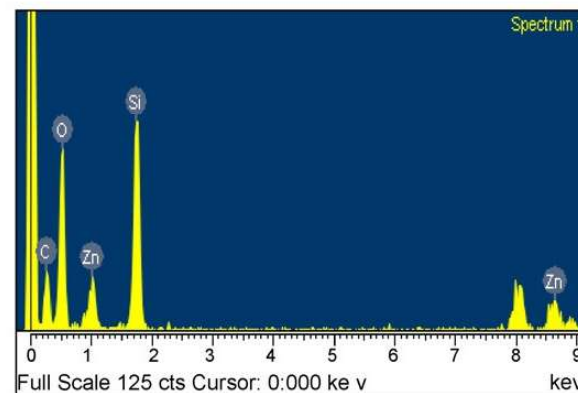


particules ZnO

SBA-15 + ZnO

⇒ Analyse qualitative élémentaire

⇒ ZnO se loge dans la micro et méso porosité

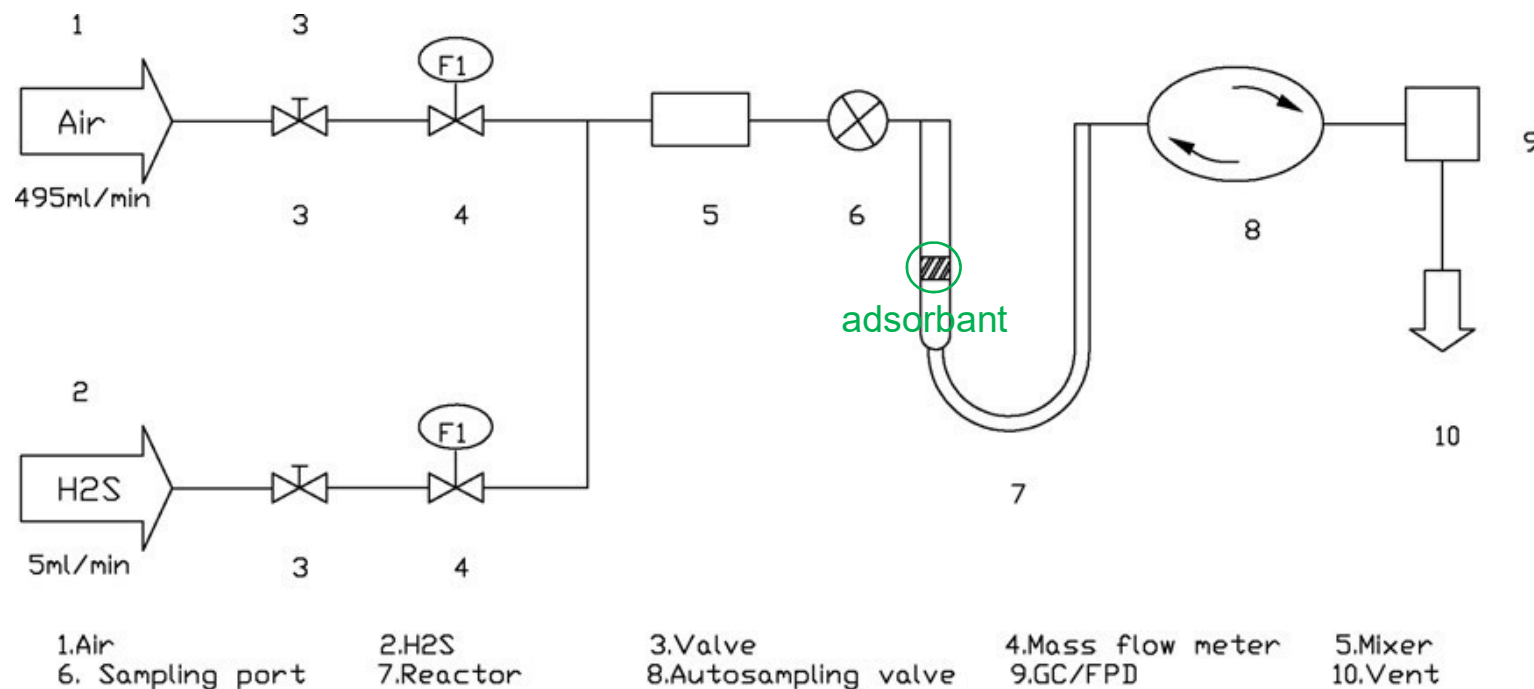


EDS

## Capture de $\text{H}_2\text{S}$ par un composite $\text{SiO}_2 / \text{ZnO}$

### Expérience de désulfuration

298K, 1atm, flux air/0,1%  $\text{H}_2\text{S}$  ( $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

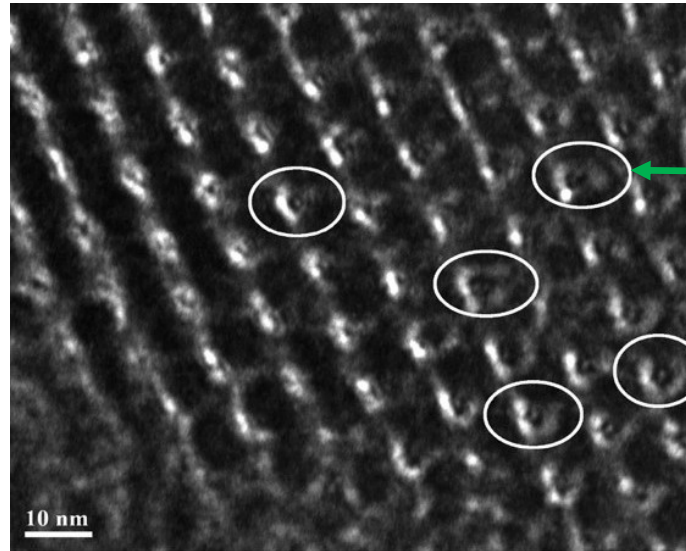


- Mesure de la concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  en sortie par chromatographie gazeuse
- Arrêt de l'expérience si  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}} = 50 \text{ ppm}$

## Capture de $\text{H}_2\text{S}$ par un composite $\text{SiO}_2 / \text{ZnO}$

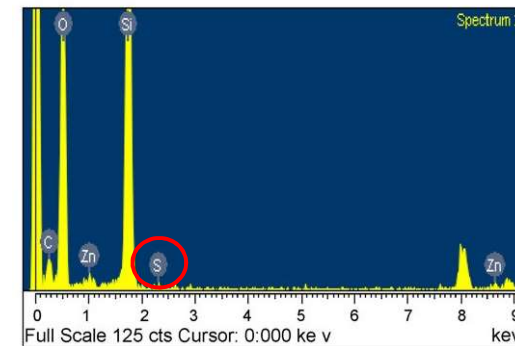
### ↪ Caractérisation composite après désulfuration

MET



particules ZnS

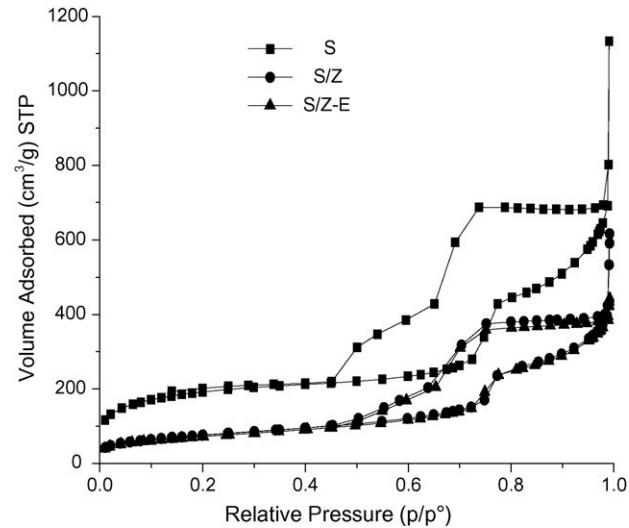
- ⇒ Préservation de la **structure en nid d'abeille**
- ⇒ Présence de nanoparticules ( $\text{ZnS}$  ?) **dans la méso porosité**



# Capture de H<sub>2</sub>S par un composite SiO<sub>2</sub> / ZnO

## Caractérisation porosité avant/après désulfuration

N<sub>2</sub>@77K



S : SiO<sub>2</sub>  
S/Z : SiO<sub>2</sub>/ZnO  
S/Z-E : SiO<sub>2</sub>/ZnO + H<sub>2</sub>S

BJH  
V<sub>més</sub> >> V<sub>micro</sub>

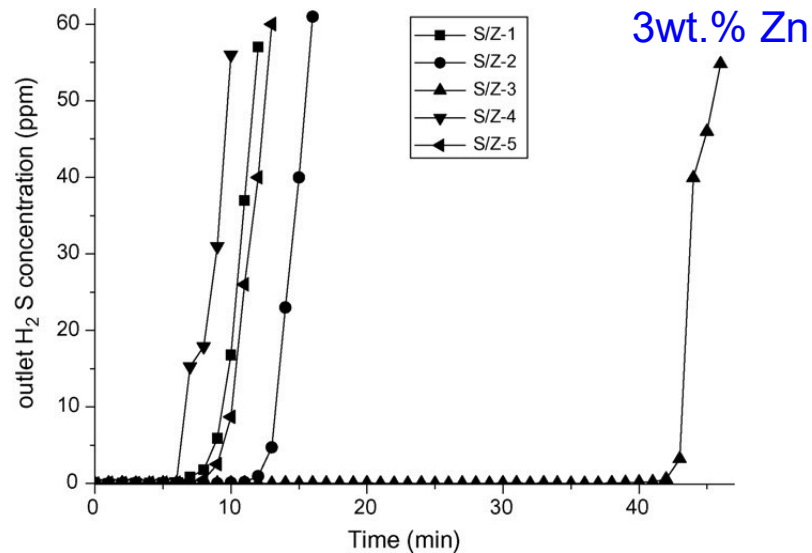
| Echantillon                              | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | V <sub>micro</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>total</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 690                                     | 0,099                                      | 1,64                                       |
| SiO <sub>2</sub> /ZnO                    | 270                                     | 0,007                                      | 0,96                                       |
| SiO <sub>2</sub> /ZnO + H <sub>2</sub> S | 260                                     | 0,007                                      | 0,70                                       |

Caractéristiques identiques

- ↳ S<sub>BET</sub> ⇒ particules de ZnO et ZnS dans la micro et la macroporosité
  - ↳ V<sub>m s</sub> de 40%
  - ↳ V<sub>micro</sub> de 92%
- ⇒ Obstruction quasi-totale des micropores

## Capture de $\text{H}_2\text{S}$ par un composite $\text{SiO}_2 / \text{ZnO}$

### ↳ Courbes de percée



| Ech.         | Zn (wt. %) | Temps de percée (min) | $Q_{\text{ads}}$ (mg $\text{H}_2\text{S}$ /g) | pH matériau |
|--------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------|
| S/Z-1        | 0,5        | 6                     | 37                                            | 7,9         |
| S/Z-2        | 1,2        | 10                    | 95                                            | 8,2         |
| <b>S/Z-3</b> | <b>3</b>   | <b>40</b>             | <b>440</b>                                    | <b>8,3</b>  |
| S/Z-4        | 4,5        | 7                     | 50                                            | 8,4         |
| S/Z-5        | 9          | 6                     | 40                                            | 8,7         |

- $Q_{\text{ads}}$  ↗ lorsque Zn wt.% ↗ à 3 wt.%
  - Au-delà de 3 wt.% Zn,  $Q_{\text{ads}}$  ↘
- l'excès de  $\text{ZnO}$  bloque l'accessibilité pour  $\text{H}_2\text{S}$  et limite la diffusion
- meilleur adsorbant : Zn = 3 wt. % (percée en 40 min vs 6-10 min)  $\Rightarrow Q_{\text{ads max}} = 440 \text{ mg } \text{H}_2\text{S/g}$
  - ↗ pH lorsque Zn wt.% ↗
  - pH optimal  $\sim 8,3 \Rightarrow$  pH favorable à la précipitation de  $\text{ZnS}$

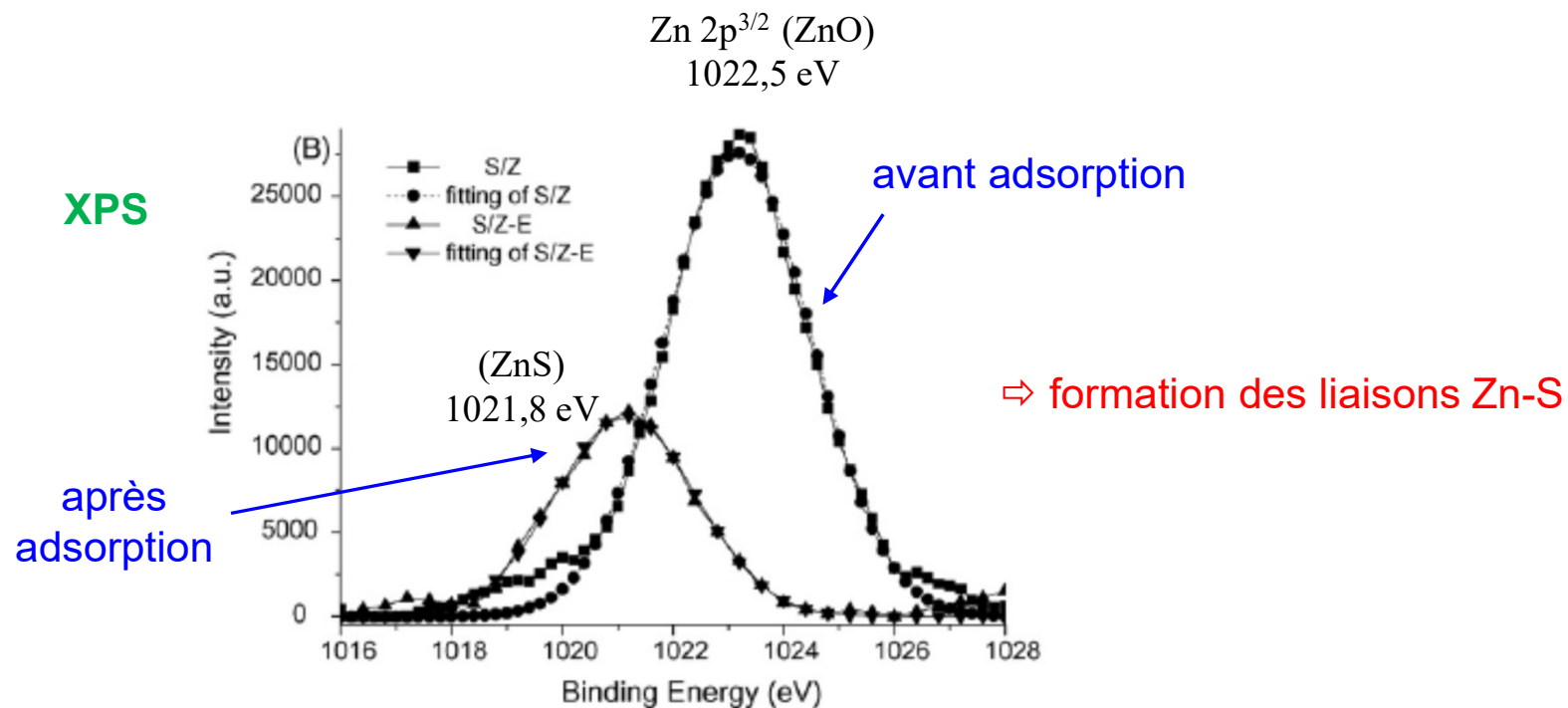
$\Rightarrow$  Si Zn wt% trop élevé  $\Rightarrow$  porosité partiellement bouchée  $\Rightarrow$  sites moins accessibles



## Capture de H<sub>2</sub>S par un composite SiO<sub>2</sub> / ZnO

### ↳ Mécanisme d'adsorption

mise en évidence par XPS d'un nouvel environnements pour Zn



Adsorption irréversible : chimisorption