

Etude comparative d'un support silicique synthétisé à partir des sources naturelles

Mohamed RAOUI^{#,*}, Naima BOUCHENAF SAIB[#], Ourida. Mohammedi[#]

^{*}Laboratoire d'Analyse fonctionnelle des procédés chimiques

[#]Laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement, Faculté de Technologie Université Blida 1, B.P. 270 route de Soumaa, Blida 09000, Algérie

¹raoui.mohamed19@gmail.com

Résumé — Le coût élevé des agents structurants et des sources de silice des matériaux mésoporeux a poussé les chercheurs à étudier la possibilité d'utiliser et valoriser les sources naturelles pour réduire le coût de synthèse de ces solides.

Notre travail consistera donc à synthétiser des biocatalyseurs à base des silices méso-poreuses organisées, par le procédé sol-gel, comme : BIO-KIT-6 et BIO-SBA-15 à partir de sources naturelles algériennes tel que le son de blé.

Nous avons préparé des matériaux siliciques à texture mésoporeuse en utilisant silicate de soude comme une source de silice obtenue à partir du son de blé local, et du tensioactif P123 comme un gabarit. Les catalyseurs obtenus sont caractérisés à partir des différentes méthodes physicochimiques (diffraction des rayons x DRX, microscope électronique à balayage MEB, la sorption d'azote N₂) afin de déterminer les propriétés structurales et texturales des poudres. Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) et l'isotherme d'adsorption de type IV avec hystérésis obtenu par une étude de désorption / adsorption de N₂ pour SBA-15 et le KIT-6 montre sa ressemblance avec des catalyseurs synthétisés en utilisant des sources de silice classiques. Avec une surface spécifique de l'ordre de 900 m²/g et de 800 m²/g et un volume poreux de 1.02 cm³/g et 0.981 cm³/g pour les SBA-15 et le KIT-6 respectivement.

Mots clé — biocatalyseur, KIT-6, SBA-15, procédés sol gel, son de blé algérien.

I. INTRODUCTION

Environ des milliards de tonnes de céréales sont produit chaque année dans le monde, En Algérie, la production moyenne du blé est de 2.5 milliards de tonnes par an.

Le son de blé est un déchet agricole, dont la composition chimique de est similaire à celle de nombreuses fibres organiques, contenant de la cellulose, de la lignine, des hémicelluloses et de la silice, lequel est le principal composant de la cendre [1,2].

A l'instant des autres déchets agricoles le son de blé est l'un des matières premières silicatées contenant de la silice et

certaine d'impuretés métalliques en quantités variables après combustion complète.

Il est à noter que la silice existe dans le son de blé à l'état amorphe avec une grande proportion. En raison de ces caractéristiques, la silice a de nombreuses applications, parmi ces applications on cite son utilisation comme sources pour les matériaux d'adsorption synthétiques [3-4], les supports, les additifs médicaux, les charges en composite matériaux, etc. [5,6], et donne des avantages lorsqu'il est atteint à la taille du nanomètre.

La silice naturelle est cristalline, tandis que la silice obtenue par synthèse est amorphe [7]. Il existe différentes méthodes parmi elles on cite la méthode sol-gel pour préparer des nanoparticules [8] à partir de la biomasse agricole comme le son de.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO), ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés physico-chimiques particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable, ainsi qu'une surface spécifique dépassent parfois les 1000 m².g⁻¹.

Les caractéristiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

La découverte des supports siliciques mésoporeux organisés a offert de nouvelles perspectives grâce à la possibilité de fixer de molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [9,10].

Les (SMO) sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism), dont le principe consiste à faire polycondenser un précurseur inorganique (SiO₄-) autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. Selon la nature du tensioactif (ionique ou non ionique) utilisé et du milieu réactionnel (acide ou basique) dans lequel la synthèse a lieu, différentes familles de matériaux (M41S, SBA-n, HMS, MSU...) peuvent être obtenues. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la famille SBA-n (Santa Barbara

Amorphous) et KIT-6 (Korea Institute of Technology) et particulièrement à la SMO de type SBA-15 et KIT-6.

L'objectif de notre travail est l'élaboration des matrices siliciques mésoporeuses organisées en utilisant des sources naturelles et leur comparaison avec des matrices synthétisées par des méthodes classiques.

II. PROCÉDES EXPERIMENTALES

A. Prétraitement du son de blé (SB)

Le son de blé a été initialement abondamment lavé l'eau distillée pour éliminer les poussières et les impuretés puis séché à température ambiante pendant 24 h.

Dans un ballon tri-Cole le SB est attaqué à l'HCl à 15% ensuite à l'acide sulfurique H_2SO_4 à 35% en poids, à température de $85^\circ C$ pendant 2 h. le mélange est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à PH neutre, puis séché à $80^\circ C$ pendant 12 h.

Enfin l'échantillon est calciné $600^\circ C$ avec une montée de température de $5^\circ C/min$ pendant 24 h.

B. Préparation de la solution de silicate de sodium

Le silicate de sodium a été préparé par reflux, le solide obtenu mélangé à un volume de NaOH (2M) et porté à reflux à $75^\circ C$ pendant 4 h sous forte agitation, la solution est ensuite filtrée.

III. SYNTHÈSE DES MATERIAUX SILICIQUES MESOPOREUX CLASSIQUE

A. Synthèse du SBA-15

La matrice de silice mésoporeuse ordonnée (SBA-15) a été préparée dans des conditions hydrothermales [11], une quantité de 3,5 g de copolymère P123 ($M_w/45800$, Aldrich) a été dissoute dans 112 ml d'eau ultra-pure et 16,50 ml de HCl concentré (37% en poids, Fluka). Le mélange a ensuite été chauffé à $40^\circ C$ et maintenu sous agitation vigoureuse pendant 3 h. puis une quantité de 7,43 g de tétraéthylorthosilicate TEOS (98%, Aldrich) a été ajoutée à la solution et le mélange obtenu a été maintenu sous agitation à une température de $40^\circ C$ pendant 24 heures, puis porté dans un four à moufle à $100^\circ C$.

Ensuite, le mélange obtenu transféré dans un four et chauffé à $90^\circ C$ pendant 24 heures et, finalement, le mélange récupéré par filtration a été lavé à l'eau distillée et séché à $70^\circ C$ pendant 48 h. Le tensioactif a été éliminé par calcination à $500^\circ C$ durant 4 h sous air

B. Synthèse du kit-6

La matrice silicique KIT-6 a été synthétisée suivant la procédure établie dans la littérature [12]. le matériau a été préparé en utilisant le copolymère (Pluronic P123, EO20PO70EO20, Sigma-Aldrich) en tant qu'agent structurant. Une quantité de 3 g de Pluronic P123 a été

dissoute dans un volume d'eau distillée de 110 ml, et 5,4 ml de HCl concentré (37% en poids, Fluka). La solution a été agitée à $35^\circ C$, 6 ml de n-butanol ont été ajoutés à la solution homogène. Après 1 h d'agitation à $35^\circ C$, un volume de $V=6,8$ ml de la source de silice TEOS a été ajouté à la solution, suivi par une agitation vigoureuse à $35^\circ C$ pendant 24. Ensuite, le mélange a été chauffé à $100^\circ C$ pendant 24 h. Le produit obtenu a été filtré, lavé avec l'eau distillée puis séché à $90^\circ C$, et enfin calciné à $550^\circ C$ pendant 6 h.

IV. SYNTHÈSE DES MATERIAUX SILICIQUES MESOPOREUX EN UTILISANT LA BIO-SOURCE

A. Synthèse du BIO-SBA-15

Ce matériau a été synthétisé comme suit : 2,9 g de copolymère P123 ont été dissous dans un volume de 115 ml d'eau bi distillée et 5,8 ml d'HCl concentré (37% en poids, Fluka). le mélange a subi un traitement thermique sous agitation de 600 tour/min à température de $37^\circ C$ pendant 3 h. un volume de 26 ml de silicate de sodium est ajoutée goutte à goutte au mélange, ce dernier est suivi par une agitation vigoureuse à $37^\circ C$ pendant 24 h, ensuite ce mélange a été chauffé à $90^\circ C$ pendant 48 h. Le mélange obtenu a été filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau distillée puis séché à $90^\circ C$ [13], finalement la poudre calcinée sous air à $550^\circ C$ pendant 6 h.

B. Synthèse du BIO-KIT-6

Dans ce cas également, la stratégie de synthèse est similaire à celle de BIO-SBA-15 à l'exception de l'utilisation de butanol. 3 g de P123 ont été dissous dans l'eau distillée (108 ml) contenant 11,8 ml. (HCl, 37% en poids). Du n-butanol (3ml) a été ajouté à $37^\circ C$. Après 1 h agitation, la solution homogène obtenue, 15 ml de silicate de sodium a été ajoutée goutte à goutte sous agitation continue pendant 24 h à $37^\circ C$ et ensuite soumis à un traitement thermique à la même température pendant 24 h, le produit solide obtenu a été filtré, lavé séché à $100^\circ C$ pendant 24 h et calciné à $550^\circ C$ pendant 6h.

V. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES MATERIAUX SYNTHETISES

A. La physisorption d'azote à 77 K

Les mesures de physisorption d'azote ont été réalisées en utilisant un appareil Micromeritics Tristar 3000. La surface spécifique a été mesurée par la méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller) [14] et la distribution de la taille des pores a été calculée en utilisant la méthode de BJH et Barrett-Joyner-Halenda [15].

B. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules a été examinée à l'aide d'un microscope QUANTA 650 muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 7 kV.

C. Diffraction des rayons X

La Diffraction des rayons X à petit angle des SBA-15 et KIT-6 a été enregistré grâce à un Bruker / AXS D8. Fonctionnant à 40 kV et 35 mA avec une source d'irradiation Cu K α (λ 1.5406 Å).

VI. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Analyse de physisorption d'azote deux supports siliciques

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des gabarits SBA-15 et BIO-SBA-15, KIT-6 et BIO-KIT6 sont représentées sur la figure 1. Les deux courbes est une configuration de type IV avec une boucle d'hystérésis typique de matériau mésoporeux [16]. La surface spécifique totale puis le volume poreux déterminé par BET, et le diamètre des pores déterminé par la méthode de BJH, ont représentés dans le tableau 1

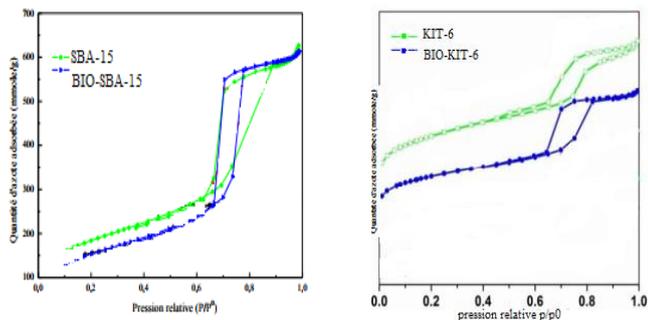


Figure 1 : Isothermes d'adsorption –désorption d'azote enregistré sur les supports siliciques, SBA-15etBIO-SBA-15(à gauche) et KIT-6 et BIO-KIT-6 (à droite).

Les surfaces spécifiques de la BIO-SBA-15 est comparable à celle de la SBA-15 classique elle atteint 900 m²/g ce qui est très intéressant. Par contre pour la BIO-KIT-6 on perd en surface spécifique environ 20 % par rapport à la KIT-6 classique mais reste toutefois appréciable 800 m²/g.

Tableau 1 : Résumé des paramètres de texture des supports siliciques

Echantillo ms	Surface spécifique BET m ² /g	volume poreux m ³ /g	Diametre des pores nm
SBA-15	924	1.23	8.07
KIT-6	1004	1.05	5.8
BIO-SBA-15	900	1.02	6.87
BIO-KIT-6	800	0.981	4.87

B. Microscopie électronique à balayage deux supports siliciques du SBA-15

Les particules des SBA-15 et du BIO-SBA-15 obtenues par synthèse ont une forme allongée figure 2. Ce résultat a été confirmé par la microscopie électronique à balayage. Concernant la KIT-6, la microscopie électronique n'est pas recommandée du fait qu'elle n'apporte aucune information.

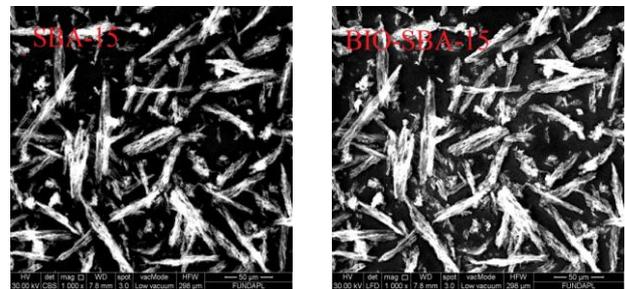


Figure 2 : Clichés de microscopie électronique balayage sur des grains de silices SBA-15.

C. Diagramme XRD deux supports siliciques

Diagramme XRD à faible angle du SBA-15 et du BIO-SBA-15 est présenté à la figure 3, Tandis que la figure 4 représente la DRX a des angle de la KIT-6 et de la BIO-KIT-6.

Les SBA-15 montrent trois pics différents de diffraction (100), (110) et (200) peuvent être observés. Ceux-ci indiquent la formation d'un structure mésoscopique hexagonale bidimensionnelle ordonnée (groupe d'espace p6mm).

La figure 4 présente des pics de diffraction (200) et (211) bien résolu pour les KIT -6. Ceux-ci indiquent la formation d'une structure cubique ordonnée avec symétrie Ia $\bar{3}$ d.

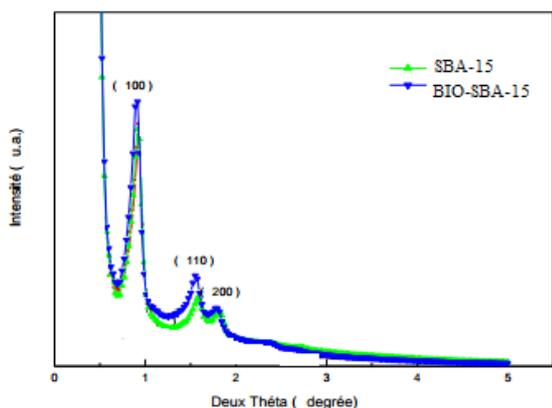


Figure 3 : Diffractogrammes des rayons X aux faibles angles pour les deux supports silicieux mésoporeux SBA-15 et BIO-SBA-15.

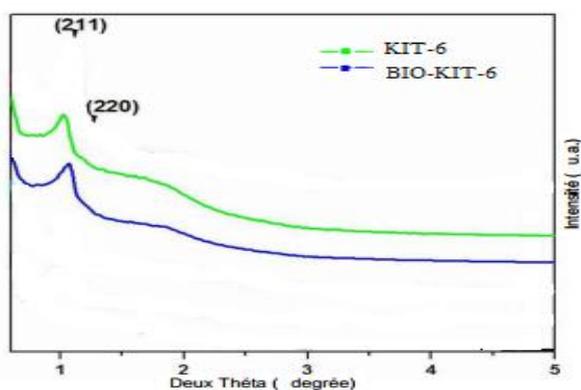


Figure 4: Diffractogrammes des rayons X aux faibles angles pour les deux supports silicieux mésoporeux KIT-6 et BIO-KIT-6.

VII. CONCLUSION

Des supports silicieux ont été synthétisés avec succès en utilisant le son de blé (SB) comme précurseur, ce dernier est une nouvelle source de silice pour synthétiser des matériaux poreux mésostructurés par la technique sol-gel.

En outre, en utilisant cette source pour résoudre les problèmes de coût élevé des sources de silice des matériaux mésoporeux et de valoriser les sources naturelles pour réduire le coût de synthèse de ces solides.

Cette méthode est une voie simple et efficace pour préparer des poudres ultrafines à l'échelle mésométrique et avec une répartition granulométrique homogène.

Aussi, la production à faible coût des matrices de silice leur donne un potentiel pour diverses applications pratiques telles que le traitement des eaux et la catalyse/

REFERENCE

[1] Chandra S: Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. Westwood: Noyes; 2007.
 [2] Lin KM: The study on the manufacture of particle-board made of China fir flakes and hulls. Master thesis: National Chung-Hsing University; 1975.

[3] Jang HT, Park Y, Ko YS, Lee JY, Margandan B: Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. *Int J Greenhouse Gas Control* 2009,3:545–549.
 [4] Lakshmi UR, Vimal Chandra S, Indra Deo M, Lataye DH: Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J Environ Manage* 2009,90:710–720.
 [5] Liu YL, Hsu CY, Hsu KY: Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer* 2005, 46:1851–1856.
 [6] Shin Y, Lee D, Lee K, Ahn KH, Kim B: Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *J Ind Eng Chem* 2008, 14:515–519.
 [7] Bergna HE, Roberts WO: *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Boca Raton: Taylor & Francis; 2006:9–37.
 [8] M. Bhagiyalakshmi, L.J. Yun, R. Anuradha, H.T. Jang, J. Hazard. Mater. 175(2010) 928.
 [9] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 988.
 [10] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
 [11] Abidat, I.; Bouchenafa-Saib, N.; Habrioux, A.; Comminges, C.; Canaff, C.; Rousseau, J.; Napporn, T. W.; Dambournet, D.; Borkiewicz, O.; Kokoh, K. B. Electrochemically Induced Surface Modifications of Mesoporous Spinel (Co₃O₄-δ, MnCo₂O₄-δ, NiCo₂O₄-δ) as the Origin of the OER Activity and Stability in Alkaline Medium. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 17433-17444.
 [12] F. Kleitz, S. Hei Choi and R. Ryoo, *Chem Commun*, 2003, 2136-2137.
 [13] Bhagiyalakshmi M, Yun LJ, Anuradha R, Jang HT. Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption. *J Porous Mater* 2009;17(4):475–85.
 [14] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938,60, 309–319.
 [15] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373–380.
 [16] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chem. Mater*, 2000,12, 1961–1968.
 [17] Jiao, F.; Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6550.