THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Les liquides poreux : un nouveau concept pour la séparation chimique

Présentée par **Justine BEN GHOZI-BOUVRANDE**
le 14 Janvier 2022

Sous la direction de **Sandrine DOURDAIN**
et **Stéphane PELLET-ROSTAING**

Devant le jury composé de

Cédric BOISSIÈRE, Directeur de Recherche, UPMC	Rapporteur
Margarida COSTA-GOMES, Directrice de Recherche, ENS Lyon	Rapporteur
Matthieu GRAS, Ingénieur, Saint-Gobain Research Provence	Examinateur
Peter HESEMANN, Directeur de Recherche CNRS, ICGM	Président du jury
Peggy LAMY, Responsable Innovation, DGA	Invitée
Julian OBERDISSE, Directeur de Recherche CNRS, L2C	Invité
Sandrine DOURDAIN, Chercheur, CEA/DRF/ICSM	Co-Directrice de thèse
Stéphane PELLET-ROSTAING, Directeur de Recherche CNRS, ICSM	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Trois années de ma vie, sur un sujet aussi complexe qu'amusant et aussi sexy que challengeant, ne peuvent se finir sans de beaux remerciements.

Dans un premier temps, j'aimerais remercier le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives ainsi que l'Agence d'Innovation Défense d'avoir financé ce projet et de :m'avoir permis de réaliser ma thèse dans de si bonnes conditions.

Je voudrais remercier Margarida Costa-Gomes et Cédric Boissière d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. J'adresse également mes remerciements à Matthieu Gras, Peter Hesemann et Julian Oberdisse pour avoir fait partie de mon jury de thèse. J'aimerais les remercier pour leurs suggestions constructives et les conversations enrichissantes que nous avons pu avoir le jour de la soutenance.

Par la suite, je voudrais remercier mon encadrement au sein de l'ICSM. Tout d'abord Stéphane Pellet-Rostaing pour avoir trouvé quelques instants à m'accorder dans son emploi du temps de directeur d'institut si chargé, merci à lui également de m'avoir accueilli dans son équipe.

Je remercie chaleureusement Sandrine Dourdain pour nos échanges, son soutien et sa bienveillance. Je voudrais tout d'abord te remercier de m'avoir recruté pour ce sujet si.. spécial. J'espère avoir été à la hauteur de tes attentes en tant que première pouliche officielle ! Sandrine, ça a vraiment été un plaisir d'être ta doctorante et de travailler avec toi. Merci d'avoir cru en moi, même quand je bluffais et de m'avoir laissé autant d'autonomie. Je n'en garderais que des bons souvenirs.

Au sein du LTSM, j'aimerais remercier chaleureusement Béatrice pour sa bienveillance et pour nos discussions quotidiennes si agréables. Je remercie également Guilhem et Fabrice pour leur disponibilité et leurs suggestions toujours intéressantes.

J'aimerais maintenant remercier Xavier Deschanels, pour son accueil dans son laboratoire, le LNER restera mon laboratoire de cœur. Au labo, dans le bureau, aux repas ou dans les couloirs, vous m'avez tous toujours apporté votre soutien et pour cela merci. Je remercie Cyrielle Rey, pour ses blagues (surtout) mais aussi pour son aide lors des expériences hasardeuses que j'ai dû mettre en place, merci pour ta bonne humeur. Le LNER était rempli de gens adorables alors j'aimerais aussi remercier Jeremy Causse pour sa disponibilité, son aide, ses suggestions et son humour. Merci également à Guillaume Toquer pour nos échanges.

Au sein de l'institut, j'ai eu la chance de travailler avec plusieurs personnes que j'aimerais maintenant remercier. Tout d'abord Xavier Le Goff pour sa gentillesse et son humour mais aussi sa patience lorsqu'il a fallu faire 300 images de sable creux et passer des heures devant le MET. Sans vouloir passer du coq à l'âne, je voudrais remercier Joseph Lautru pour son aide lors de mes essais avec le DVS.

J'ai également eu la chance de rencontrer des collaborateurs en dehors de l'ICSM et j'aimerais également leur faire part de ma gratitude. Je remercie Olivier Tâché pour les mesures USAXS à Saclay. Lors des différentes expériences neutrons, j'ai pu travailler avec Sylvain Prévost que j'aimerais remercier pour son aide, sa disponibilité et la pertinence de ses suggestions. Je voudrais également remercier Bruno Demé pour l'expérience originale que nous avons pu faire ensemble et sa grande aide. Enfin, je voudrais remercier chaleureusement Simon Baudoin pour sa bienveillance, son aide et pour la personne qu'il est. Je garderais que des bons souvenirs de mes passages à Grenoble grâce à vous.

C’est ainsi que les remerciements professionnels se terminent pour laisser place aux personnels. Je voudrais vraiment remercier un certain nombre de personnes qui ont marqué mes 3 ans de thèse.

Merci Sirella pour ta surmotivation, merci Anita pour les runs endiablés, merci Rémiche pour ta bonne humeur intarissable, merci Junito de nous avoir supporté dans le bureau sans jamais rien dire (désolé quand même), merci Mohan pour nos discussions au labo, merci Robert pour tes nombreux conseils et les blagues à Sitgès, merci David pour ton accent qui fait voyager, merci Raphaëlle pour ton sourire.

Je voudrais remercier les filles de la DIR (ou du LMCT !) pour leur amabilité et parce qu’on s’est si bien entendu… Je cite Aurélie, Magali, Véronique, Elisabeth, Mireille, Mathilde. Un remerciement tout spécial à Alice alias Alissou, ma maman d’adoption, qui a toujours été là durant ces trois années intenses.

Même si un chapitre de ma vie se tourne, il y a toujours des personnes avec qui on est surs de garder des liens dans l’après et j’aimerais leur laisser un petit mot et les remercier :

- le grand Batou, roi de la balle, avec qui je n’ai jamais pu m’ennuyer, change rien surtout ;
- Tomate je me rappellerais les trajets durant la première année, les run durant la deuxième année et surtout tes imitations de Castex en dernière année ;
- Toniche, ton soutien sans faille en regardant youtube restera gravé en moi, un bisou à Phoky ;
- Paupau, merci pour nos bests covoit animés, nos rigolades et ta bienveillance ;
- Ilyes(sou) et Sofian(us) je vous remercie pour votre bonne humeur et votre soutien ;
- Elicassée.. que dire ! tu es ma belle rencontre de la fin, celle qui me suit dans tous mes plans franchement suspects, je ne suis pas prête de te laisser tranquille, sache le.

Les derniers mais pas des moindres, mes deux petits acolytes, mon sang des C, Asmae et Thibault. Asmae je vais pas te remercier pour ton sourire ou ton amabilité, les gens diraient que je mens, Thibault je ne te remercie pas pour les soirées car tu les as manquées et je ne veux toujours pas mentir. Je garderais en mémoire de nous trois: nos blagues (drôles), nos conversations interminables, nos instants ragots, nos soirées, nos bières, nos boites, nos karaokés, nos supers selfies et surtout pour avoir été notre meilleur soutien. Merci à vous deux et aux aubergines.

Parce que la thèse m’a aussi réservé des surprises et permis de trouver quelqu’un prêt à me suivre dans l’aventure qu’est ma vie, je voudrais le remercier. Eddie merci d’avoir été présent et de m’avoir soutenu pendant la pire période qu’est la fin de thèse.

Je tiens maintenant à remercier mes amis de longue date pour m’avoir supporté aussi longtemps et pour leur soutien sans faille. Je suis tellement contente de vous compter dans ma vie et ça pour longtemps encore j’en suis sure. J’ai nommé les bests : Alinette, Adélie mon petit lardon, Carole, Rosslandou, Alina et Moana.

Pour terminer j’aimerais remercier toute ma famille. Plus particulièrement, mes parents qui ont su être patients quand j’ai annoncé qu’après l’école d’ingé c’était reparti pour 3 ans d’études. Merci de m’avoir soutenu jusqu’ici, ensemble c’est toujours plus simple. Je remercie également ma grand-mère pour ses mots rassurants, ses petites blagues et pour avoir toujours été là pour moi. Je remercie mon frère et ma sœur de m’avoir pris sous leur aile depuis mon plus jeune âge. Enfin, je remercie ma tante, toujours prête à aider et dont la bonne humeur ne quitte jamais.

Table des matières

Table des matières ..... - 5 -

Tables des Figures et Tableaux ..... - 7 -

Glossaire ..... - 13 -

Introduction Générale..... - 15 -

Table des matières du Chapitre I ..... - 23 -

I. Des méthodes conventionnelles vers un nouveau concept d'extraction . - 25 -

I.1. L'extraction liquide-liquide ..... - 25 -

I.2. L'extraction en phase solide ..... - 29 -

I.3. Le liquide poreux : un matériau prometteur..... - 35 -

Table des matières du Chapitre II ..... - 51 -

II. Un liquide poreux modulable ..... - 53 -

II.1. Liquide poreux de Type I : une synthèse en 3 étapes ..... - 53 -

II.2. Caractérisation d'un matériau original..... - 60 -

II.3. Etude de l'impact des paramètres de synthèse des nanosphères..... - 68 -

II.4. Matériau fonctionnel pour l'extraction ..... - 81 -

Table des matières du Chapitre III..... - 89 -

III. Etude de perméabilité par diffusion des neutrons (DNPA)..... - 91 -

III.1. Perméabilité du matériau par mesure *in situ* de DNPA lors de la sorption de gaz - 91 -

III.2. Perméabilité du matériau par mesure DNPA en présence de solvants à contraste variable ..... - 110 -

Table des matières du Chapitre IV ..... - 135 -

IV. Extraction de métaux d'intérêt ..... - 137 -

IV.1. Etat de l'art de l'extraction de quelques métaux d'intérêt ..... - 137 -

IV.2. Méthodes et caractérisations ..... - 140 -

IV.3. Tests d'extraction : résultats et discussion ..... - 145 -

Conclusion Générale et Perspectives..... - 161 -

Bibliographie Générale ..... - 167 -

Table des matières des annexes ..... - 181 -

Tables des Figures et Tableaux

Figures

Figure I-1: Illustration du principe de l'extraction liquide-liquide ..... - 26 -

Figure I-2: Illustration du principe de l'extraction solide-liquide..... - 29 -

Figure I-3 : Images MET d'un matériau silicé mésoporeux en feuillets selon [42] - 34 -

Figure I-4 : Description schématique des trois types de liquides poreux recensés dans la littérature [60]..... - 36 -

Figure I-5 : Représentation d'une cage alkylée « neo-C_{22} » selon Melaugh et al. [64], l'octahèdre représente la cavité creuse et les parois en jaune son accès ..... - 37 -

Figure I-6 : Nanomatériau ionique présentant des propriétés liquides par greffage ionique : image MET montrant des particules dispersées, photographie du NIMS fluide et schéma de sa structure selon Fernandes et al. [73]..... - 38 -

Figure I-7 : Schéma de la synthèse en trois étapes d'un liquide poreux de type I à partir de sphères creuses de silice selon Zhang et al. [70] ..... - 39 -

Figure I-8 : Schéma de la synthèse d'un liquide poreux de type I à base de sphères de carbone creuses selon Li [74] ; images a) MEB et b) MET des sphères PILs@HCS greffées d'organosilane ; images c) MEB et d) MET du liquide poreux carboné ..... - 40 -

Figure I-9 : Schéma de la synthèse d'un liquide poreux de type I à base de nanotubes de silice greffés selon Kumar [76]. Images MET a) b) et c) de nanotubes liquides de différentes tailles ..... - 41 -

Figure I-10 : Cage organique poreuse et solvant 15-crown-5 utilisé pour former le liquide poreux de type II selon Giri et al. [77] ..... - 41 -

Figure I-11 : Illustration de la capture de gaz (CO_2) par un liquide poreux de type II selon Greenway et al. [79]..... - 42 -

Figure I-12 : Cages organiques mélangées dans le liquide poreux étudié par Egleston et al. [80] avec une estimation de la taille de leur cavité. ..... - 43 -

Figure I-13 : cage organique et solvant utilisés par Atilhan [82] pour former un liquide poreux de type II..... - 43 -

Figure I-14 : Représentation schématique du procédé hybride d'adsorption-désorption de CO_2 dans une suspension de ZIF-8 dans une solution de glycol [83] ..... - 44 -

Figure II-1 : Formule chimique du F127 ..... - 54 -

Figure II-2 : Organisation d'une micelle de tensioactif en solution aqueuse ..... - 54 -

Figure II-3: Illustration des étapes de synthèse des nanosphères de silice ..... - 56 -

Figure II-4: Illustration de la chimie de surface des différentes étapes de synthèse du liquide poreux ..... - 57 -
Figure II-5: Photographies et images MET de a) nSC b) nSCgreffées c) LP. Barre de 100nm ..... - 60 -
Figure II-6: Spectres DXPA des nSC, nSCgreffées et LP ..... - 61 -
Figure II-7: Spectres DXPA, expérimental et ajustement, des sphères creuses nSC (a), greffées nSCgreffées (b), et du liquide poreux LP (c) selon les paramètres décrits dans le Tableau II-1. ..... - 62 -
Figure II-8 : Chimie de surface d'une nanosphère de silice dans un liquide poreux (dessin pas à l'échelle) ..... - 64 -
Figure II-9: Courbes ATG a) des coquilles avant calcination et b) des nSC, nSCgreffées et LP ..... - 64 -
Figure II-10: Spectres Infrarouge des échantillons nSC, nSCgreffées et PL ..... - 65 -
Figure II-11: Isothermes de sorption d'azote des nSC et nSCgreffées ..... - 67 -
Figure II-12: a) Spectres DXPA des poudres de nSC après calcination à différentes températures; b) tailles correspondantes des cœurs, épaisseurs et totales mesurées sur clichés MET ..... - 69 -
Figure II-13 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différentes température de calcination ..... - 71 -
Figure II-14 : Images MET des sphères des objets synthétisés à différents ratios massiques F127/SiO_2 et la taille des sphères associées ..... - 72 -
Figure II-15 : Spectres DXPA des échantillons à différents ratios massique de F127/SiO_2 ..... - 73 -
Figure II-16 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différents ratios massique de F127/SiO_2 ..... - 74 -
Figure II-17 : Représentation schématique de l'influence de l'ajout de F127 dans la synthèse des nanosphères ..... - 76 -
Figure II-18 : Illustration de la présence d'agent gonflant dans le cœur d'une micelle de tensioactif ..... - 77 -
Figure II-19 : Images MET des sphères de silice aux différents ratios massiques de TMB/SiO_2 ..... - 77 -
Figure II-20 : Spectres DXPA et mesures de taille associées de la poudre de nSC à différents ratios de TMB/Silice ..... - 78 -

Figure II-21 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différents ratios massique de TMB/Silice ..... - 79 -
Figure II-22: Représentation schématique de l'influence de l'ajout de TMB dans la synthèse des nanosphères ..... - 80 -
Figure II-23 : Micrographie MET des nSC-SH..... - 82 -
Figure II-24 : Analyse thermogravimétrique des nSC, nSC-SH et des coquilles avant calcination ..... - 83 -
Figure II-25 : Spectres IRTF des coquilles séchées (noir), lavées par Soxhlet (rouge) et calcinées (bleu)..... - 83 -
Figure III-1 : Longueurs de diffusion cohérentes pour les neutrons en fonction du numéro atomique des atomes ..... - 92 -
Figure III-2 : Cellule en aluminium de diamètre 6 mm pour tests de sorption ..... - 93 -
Figure III-3 : a) canne d'injection de gaz utilisée pour l'expérience ; b) cryofour utilisé pour l'expérience avec une canne standard..... - 94 -
Figure III-4 : Remplissage du réservoir avec le C_5F_{12} liquide à température ambiante ..- 95 -
Figure III-5 : Photographies de la mise en place de l'expérience in situ sur la ligne D16 de neutrons ..... - 96 -
Figure III-6 : Comparaison des courbes d'adsorption/désorption de N_2 d'un même matériau (nSC) à l'ICSM et sur la ligne neutrons à l'ILL..... - 97 -
Figure III-7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de nSC obtenue sur la ligne DNPA en in situ ..... - 98 -
Figure III-8 : Spectres DNPA des nSC mesurés durant l'adsorption d'azote dans les nSC ..... - 99 -
Figure III-9 : Schéma du remplissage progressif des sphères par l'azote ..... - 100 -
Figure III-10 : Courbes DNPA calculées pour simuler les différentes étapes de l'expérience de sorption d'azote aux points correspondants à ceux sur la Figure III-9.... - 100 -
Figure III-11 : Spectres DNPA mesurés lors de la désorption d'azote dans les nSC.....- 102 -
Figure III-12 : Isotherme d'adsorption-désorption de C_5F_{12} de nSC obtenue sur la ligne DNPA en in situ ..... - 103 -
Figure III-13 : Spectres DNPA mesurés des nSC durant l'adsorption de perfluoropentane dans les nSC..... - 104 -

Figure III-14 : Spectres DNPA mesurés lors de la désorption de perfluoropentane dans les nSC..... - 104 -
Figure III-15 : Isotherme d'adsorption-désorption de perfluoropentane sur du liquide poreux LP ..... - 106 -
Figure III-16 : Spectres DNPA obtenus pendant le dégazage et la sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux ..... - 107 -
Figure III-17 : Spectres DNPA acquis durant la sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux..... - 108 -
Figure III-18 : Photographie de la ligne D11 et du tube de 40 mètres ..... - 110 -
Figure III-19 : Spectres DNPA mesurés et ajustés des matériaux obtenus à chacune des étapes de la synthèse du liquide poreux ..... - 112 -
Figure III-20 : a) Dessin d'une nanosphère nSC ou nSC-SH ; b) Dessin d'une nanosphère nSCgreffée..... - 114 -
Figure III-21 : Spectres DNPA mesurés des nanosphères creuses calcinées nSC à plusieurs ratios H_2O-D_2O ..... - 115 -
Figure III-22 : Spectres DNPA des nSC à des ratios proches de l'extinction : a) courbes mesurées ; b) courbes calculées..... - 116 -
Figure III-23 :Spectres DNPA mesurés des nanosphères lavées par Soxhlet nSC-SH à différents ratios H_2O-D_2O ..... - 118 -
Figure III-24 : Spectres DNPA des nSC-SH à des ratios proches de l'extinction : a) courbes mesurées ; b) courbes calculées ..... - 118 -
Figure III-25 : a) Photographie d'une cellule contenant des nSCgreffées et une solution H_2O-D_2O ; b) Spectres DNPA mesurés des nSCgreffées ..... - 121 -
Figure III-26 : Dessin du liquide poreux (LP ou LP-SH)..... - 122 -
Figure III-27 : Spectres DNPA mesurés du LP à différents ratios H_2O-D_2O ..... - 123 -
Figure III-28 : Spectres DNPA mesurés du LP à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait ..... - 124 -
Figure III-29 : Spectres mesurés DNPA du LP à différents ratios EtOH-EtOD ... - 125 -
Figure III-30 : Spectres DNPA mesurés du LP à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait ..... - 125 -
Figure III-31 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à différents ratios H_2O/D_2O avec deux ratios en soustrayant l'incohérent..... - 126 -
Figure III-32 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à différents ratios EtOH-EtOD- 127 -

Figure III-33 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait ..... - 128 -
Figure III-34 :Spectres simulés de DNPA pour un LP correspondant aux remplissages illustrés sur le schéma ci-dessus ..... - 129 -
Figure IV-1 : Tubes à centrifuger avec membrane ..... - 140 -
Figure IV-2 : Illustration du procédé d'extraction pour les poudres solides ..... - 141 -
Figure IV-3 : Photographie des nSC après extraction des solutions 50 et 500 ppm d'uranium dans de l'eau à pH=8,3 ..... - 146 -
Figure IV-4 : Micrographies des sphères nSC a) sans contact avec un métal b) et c) après extraction d'uranium (500 ppm) – barre = 50 nm ..... - 147 -
Figure IV-5: Clichés MET de nSC avec le cœur rempli ..... - 148 -
Figure IV-6 : images MET des coquilles après extraction dans des solutions à 1M de HNO_3 : a) d'europium pendant 1h ; b) de fer pendant 1h et c) de lanthane pendant 48h . - 149 -
Figure IV-7 : images METHR –SDE d'un groupe de coquilles au cœurs remplis et de cartographies du silicium (rose), europium (vert) et lanthane (rouge) ..... - 149 -
Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau calcinés et du matériau lavé par Soxhlet à deux temps différents avec t_1=24h < t_2=3j ..... - 151 -
Figure IV-9 : Clichés MET des sphères nSC-SH après contact avec la solution de mercure ..... - 152 -
Figure IV-10 : Cliché MET couplé à l'analyse SDE du silicium, du soufre et du mercure ..... - 153 -
Figure IV-11 : Clichés MET de a) LP-SH b) nSC-SH et c)nSC ayant été en contact avec la solution d'or ..... - 154 -
Figure IV-12 : Graphique des pourcentages et des capacités d'extraction des deux matériaux greffés à 200 ppm et 400 ppm de plomb ..... - 155 -
Figure IV-13 : Microscopie des nSC-SH après contact avec la solution de plomb. Barre = 100 nm ..... - 155 -
Figure IV-14 : Cliché MET couplé à l'analyse SDE du silicium, du soufre et du plomb sur des nSC-SH ..... - 156 -

Tableaux

Tableau II-1: Paramètres d'ajustement utilisés pour nSC, nSCgreffées et LP (dld $10^{10}cm^{-2}$; tailles Å) ..... - 62 -

Tableau II-2 : Paramètres issus de la sorption d'azote ..... - 68 -

Tableau II-3 : Paramètres de fits utilisés pour les différentes températures de calcination (dld $10^{10}cm^{-2}$; tailles Å) ..... - 70 -

Tableau II-4 : Surface BET, volume microporeux et volume total de pores du matériaux obtenus après calculs via les isothermes de sorption d'azote pour les différentes températures de calcination ..... - 71 -

Tableau II-5 : Surface BET, volume microporeux et volume total de pores des matériaux obtenus après calculs via les isothermes de sorption d'azote pour les différents ratios de F127 étudiés ..... - 75 -

Tableau II-6 : Surfaces BET et volumes poreux des poudres de sphères synthétisées à différents ratio TMB/SiO_2 ..... - 79 -

Tableau III-1 : Paramètres de modélisation des courbes DNPA lors du remplissage des nSC par de l'azote ..... - 101 -

Tableau III-2 : Paramètres d'ajustements des courbes expérimentales références : nSC, nSC-SH, nSCgreffées, LP et LP-SH ..... - 113 -

Tableau III-3 : Paramètres de modélisation des courbes expérimentales des nSC en contact avec les solutions à différents ratios de H_2O-D_2O ..... - 116 -

Tableau III-4 : Paramètres d'ajustement utilisés pour les nSC-SH (tailles en Å et DLD $10^{-6}Å^{-1}$) ..... - 119 -

Tableau IV-1 : Paramètres variés pour l'extraction de lanthane et d'europium .... - 150 -

Tableau IV-2 : Paramètres variés pour l'extraction du lanthane ..... - 150 -

Glossaire

Abréviations :

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

ATR : Reflectivité Attenuée Totalement

BET : Brunauer-Emett-Teller

BJH : Barett-Joyner-Halenda

DLD : Densité de Longueur de Diffusion

DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière

DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

DRX : Diffraction des Rayons X

DX(T)PA : Diffusion des rayons X aux (Très) Petits Angles

ELL : Extraction Liquide-Liquide

FX : spectroscopie à Fluorescence X

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute performance

ICP-AES : Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma à Couplage Inductif

ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule

ILL : Institut Laue-Langevin

IRTF : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

LPI, II ou III : Liquide Poreux de type I, II ou III

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET(HR) : Microscope Électronique en Transmission (à Haute Résolution)

MOF : « Metal Organic Framework »

NIMS : NanoMatériaux IoniqueS

OS : OrganoSilanes

PCN : Polymères NanoComposites

PD : PolyDispersité

PEG : PolyÉthylène Glycol

PEO : Oxyde de Poly(Éthylène)

POC : Cages Organiques Poreuses

PPO : Oxyde de Poly(Propylène)

SDE : Spectroscopie à Dispersion d'Énergie

TEOS : TétraÉthOxySilane

TMB : 1,3,5-TriMéthylBenzène ou mésitylène

TMOS : TétraMéthOxySilane

Dénomination des échantillons :

nSC : nanosphères creuses, matériau solide

nSC-SH : nanosphères creuses dont la silice possède des groupements thiols complexants, matériau solide

nSCgreffées : nanosphères dont la silice a été post-greffées par des organosilanes, matériau solide

LP : liquide poreux fabriqué à partir de nSC, matériau liquide

LP-SH : liquide poreux fabriqué à partir de nSC-SH, matériau liquide

Introduction Générale

L'environnement est aujourd'hui au cœur des préoccupations mondiales, du fait de l'accroissement incessant des activités humaines conduisant à des pollutions de diverses natures et au réchauffement climatique. Les efforts entrepris suite aux objectifs proposés lors des conférences internationales sur le climat (COP21…) ont permis d'améliorer certains indicateurs comme la qualité locale de l'eau ou de l'air. Mais les indicateurs globaux liés aux émissions mondiales de gaz à effet de serre restent critiques. Parmi les pistes d'amélioration de la qualité de l'air, la diminution des composés organiques volatiles (COV) est au centre des attentions. Depuis 1999, une directive européenne règlemente l'utilisation des COV dans certaines activités et installations. Cependant, ils sont encore utilisés dans un grand nombre de domaines et selon un inventaire du CITEPA, les émissions totales de COV en France métropolitaine sont passées de 2478 kt en 1995 à 923 kt en 2020 et doivent encore être diminuées d'ici 2030. Les solvants qui sont la principale source d'émission de COV (45% des émissions totales) sont encore très exploités dans des nombreux secteurs tels que la métallurgie, la pharmacie ou la chimie. Ces trois secteurs utilisent l'extraction liquide-liquide qui repose sur l'utilisation d'une grande quantité de solvants organiques, parfois sur des installations à grande échelle. L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui a été développée en hydrométallurgie pour récupérer des métaux issus de gisements ou de mines urbaines. Elle est aujourd'hui utilisée pour de nombreuses applications pouvant concerner la pétrochimie, l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique, la biologie ou encore l'industrie nucléaire. Cette technique consiste à mettre en contact une phase aqueuse contenant les éléments d'intérêt avec une phase organique contenant des extractants capables de complexer les éléments à extraire. Aujourd'hui, les nombreuses contraintes environnementales mais aussi économiques liées aux grandes quantités de solvants volatiles utilisées sont de plus en plus pointées du doigt.

Afin de palier à ces inconvénients, des techniques alternatives sont développées. Des procédés originaux par flottation ou par extraction solide-liquide permettent par exemple de réduire l'utilisation de solvants organiques volatiles. Cependant, les capacités de sélectivité et d'extraction ne sont pas toujours aussi satisfaisantes que celles obtenues en extraction liquide-liquide et ces nouveaux procédés nécessiteraient de repenser les infrastructures des méthodes actuelles de séparation à l'échelle industrielle.

Une voie plus simple souvent proposée est de remplacer les solvants organiques volatiles par des solvants non volatiles comme les liquides ioniques ou les solvants eutectiques profonds. Cette voie est au cœur de nombreuses thématiques de recherche depuis les années 2000 mais reste peu exploitée à l'échelle industrielle du fait de leur coût élevé.

La voie proposée dans ces travaux de thèse est de combiner la voie solide-liquide avec la voie liquide-liquide en milieu liquide ionique en exploitant les liquides poreux à base de silice comme phase d'extraction. Ce nouveau type de matériau, basé sur des nanoparticules de silice rendues liquide par le greffage de fonctions ioniques à leur surface, permettrait de conserver les infrastructures industrielles de l'extraction liquide-liquide et d'exploiter les propriétés versatiles des matériaux à base de silice.

Les liquides poreux à base de silice ont été proposés en 2014 par l'équipe d'Oak Ridge Corporation. Ils sont constitués de nanosphères creuses de silice, qui sont rendues liquides après greffage de fonctions organiques à leur surface qui sont reliées par une liaison ionique. À ce jour, les liquides poreux à base de silice ont seulement été testés pour la séparation de gaz et sont encore peu étudiés. La taille importante de leurs cavités comparées aux autres liquide poreux proposés dans la littérature, ainsi que l'utilisation de silice en fait un matériau particulièrement intéressant pour diverses applications. En effet, la silice est connue pour sa biocompatibilité, son faible coût et sa grande versatilité de synthèse, de mise en forme et de fonctionnalisation. Les applications potentielles de ce matériau sont donc multiples. Dans ce contexte, l'un des objectifs de cette thèse était d'évaluer la possibilité d'appliquer ces matériaux en tant que substitut des phases organiques d'extraction liquide-liquide. Les nano-cavités offertes par ces liquides sont analogues à celles formées par les molécules extractantes dont l'agrégation en micelles inverses en phase organique est aujourd'hui considérée comme un point clé des mécanismes d'extraction. Comme les matériaux qui sont souvent utilisés pour l'extraction solide-liquide, les liquides poreux présentent des surfaces poreuses considérables, qui sont fonctionnalisables. Les groupements complexants appliqués en extraction liquide-liquide peuvent de plus être greffés sur ces liquides poreux et ainsi permettre d'accéder à leurs grandes propriétés sélectives.

Les objectifs de ce travail étaient donc de synthétiser les liquides poreux proposés par Zhang *et al.* en 2015 et de les caractériser en détail afin de comprendre comment les paramètres de leur synthèse peuvent permettre d'optimiser leur potentiel d'extraction. Ces travaux visaient également à évaluer la possibilité d'appliquer ces liquides poreux pour l'extraction de métaux dans des procédés d'extraction liquide-liquide. Différentes solutions métalliques ont été testées ouvrant sur différents modes d'extraction possibles dans les cavités nanométriques. Comme l'un des points limitant de l'extraction par ces matériaux est la perméabilité des différentes parties du liquide poreux aux cations métalliques solubilisés dans les phases aqueuses, une

partie de ces travaux a été consacrée à une étude de leur perméabilité par des méthodes originales.

Dans le premier chapitre du manuscrit, un état de l'art des méthodes d'extraction les plus utilisées est présenté. L'extraction liquide-liquide mais aussi l'extraction solide-liquide et leurs applications pour divers métaux y sont détaillées. Après ces informations générales sur les procédés classiques, les différents liquides poreux proposés dans la littérature sont présentés avec leurs applications actuelles. La proposition d'appliquer les liquides poreux à base de silice comme alternative des phases d'extraction y est ensuite présentée.

Le deuxième chapitre décrit les étapes de synthèse et la caractérisation détaillée du liquide poreux étudié dans cette thèse. Une étude des différents paramètres de synthèse des nanosphères de silice est présentée et mise en regard avec les propriétés poreuses et structurales du matériau aux différentes étapes de sa synthèse, dans le but d'évaluer les voies d'optimisation du matériau pour son utilisation en extraction.

La perméabilité du matériau étant cruciale pour son application, elle a été étudiée dans le troisième chapitre. Sa perméabilité aux gaz a été analysée en premier lieu. L'enjeu est important puisque le liquide poreux a initialement été proposé pour la séparation de gaz. L'analyse par sorption de gaz est une méthode de caractérisation essentielle des matériaux poreux qui ne peut pas être appliquée de manière classique au liquide poreux. Une méthode originale basée sur la mesure *in situ* de la diffusion de neutrons aux petits angles pendant la sorption de deux gaz permettant l'extinction de la silice (azote et perfluoropentane) est détaillée dans la première partie de ce chapitre.

Dans le but d'évaluer le liquide poreux comme substitut des phases organiques en extraction liquide-liquide, la deuxième partie du chapitre III est dédiée à l'étude de sa perméabilité à des phases aqueuses. Là encore des mesures de diffusion des neutrons ont été proposées avec l'utilisation de solutions à contraste variable pour viser l'extinction du signal du matériau lorsque celui-ci est rempli de la solution.

Dans le chapitre quatre, les différents matériaux développés ont finalement été confrontés à des tests d'extractions dans différentes conditions pour prouver la faisabilité de l'utilisation du liquide poreux pour la séparation de métaux. Des comparaisons avec les

capacités d'extraction de matériaux de référence y sont présentées. Différents métaux tels que le plomb, l'uranium et quelques lanthanides ont été ciblés pour ces premiers tests.

Enfin, une conclusion générale est donnée sur l'ensemble des travaux réalisés, en rappelant les résultats clés et en proposant des perspectives sur les voies d'optimisation de la synthèse et de la mise en place d'un procédé d'extraction à base de liquide poreux.

CHAPITRE I

DES MÉTHODES CONVENTIONNELLES VERS UN NOUVEAU CONCEPT D'EXTRACTION

Table des matières du Chapitre I

Table des matières du Chapitre I ..... - 23 -

I. Des méthodes conventionnelles vers un nouveau concept d'extraction ..... - 25 -

I.1. L'extraction liquide-liquide ..... - 25 -

I.1.1. Principe ..... - 25 -

I.1.2. Les différents mécanismes d'extraction ..... - 27 -

I.1.2.a. Extraction compensée par échange ionique ..... - 27 -

I.1.2.b. Extraction non compensée par solvatation ..... - 28 -

I.1.3. Applications industrielles ..... - 28 -

I.2. L'extraction en phase solide ..... - 29 -

I.2.1. L'adsorption de surface ..... - 30 -

I.2.2. La précipitation ..... - 30 -

I.2.3. L'absorption ..... - 31 -

I.2.4. Quelques matériaux extractants ..... - 32 -

I.2.4.a. Charbon actif ..... - 32 -

I.2.4.b. Zéolithes ..... - 32 -

I.2.4.c. Polymères organiques ..... - 33 -

I.2.4.d. Silices ..... - 33 -

I.2.4.e. MOF ..... - 34 -

I.3. Le liquide poreux : un matériau prometteur ..... - 35 -

I.3.1. Présentation des différents types de liquides poreux ..... - 35 -

I.3.1.a. Définition d'un liquide poreux ..... - 35 -

I.3.1.b. Liquide poreux de type I ..... - 36 -

I.3.1.c. Liquide poreux de type II ..... - 41 -

I.3.1.d. Liquide poreux de type III ..... - 43 -

I.3.2. Le liquide poreux de type I comme candidat en extraction liquide-liquide - 45 -

I. Des méthodes conventionnelles vers un nouveau concept d'extraction

L'objectif de ce travail étant de proposer une alternative aux méthodes d'extraction conventionnelles, les méthodes d'**extraction liquide-liquide** et d'**extraction sur phase solide** ont été redéfinies. Dans la suite de ce chapitre, un état de l'art des liquides poreux et de leurs applications est également proposé, en ouvrant sur les intérêts de considérer ce nouveau type de fluide comme substitut des phases organiques de l'extraction liquide-liquide.

I.1. L'extraction liquide-liquide

L'**extraction liquide-liquide** (ELL) est une technique de séparation chimique qui est utilisée dans de nombreux domaines industriels tels que l'industrie nucléaire, l'hydrométallurgie, l'agroalimentaire ou bien la pétrochimie. Cette méthode d'extraction est utilisée afin de récupérer des matières valorisables ou d'éliminer des éléments toxiques.

I.1.1. Principe

Le principe de l'**extraction liquide-liquide** [1], ou extraction par solvant, est illustré en Figure I-1. Il réside en deux étapes :

- La première consiste à mélanger une phase organique contenant des molécules permettant d'extraire spécifiquement des éléments avec une phase aqueuse qui contient ces éléments, toutes deux n'étant pas miscibles. Des molécules complexantes spécifiques des éléments à extraire de la phase aqueuse sont ajoutées à la phase organique. Ce procédé est très efficace et largement répandu dans l'industrie car il est relativement simple à mettre en place. Il est par exemple utilisé pour la concentration de solution diluées ou pour la purification de produits chimiques [1].

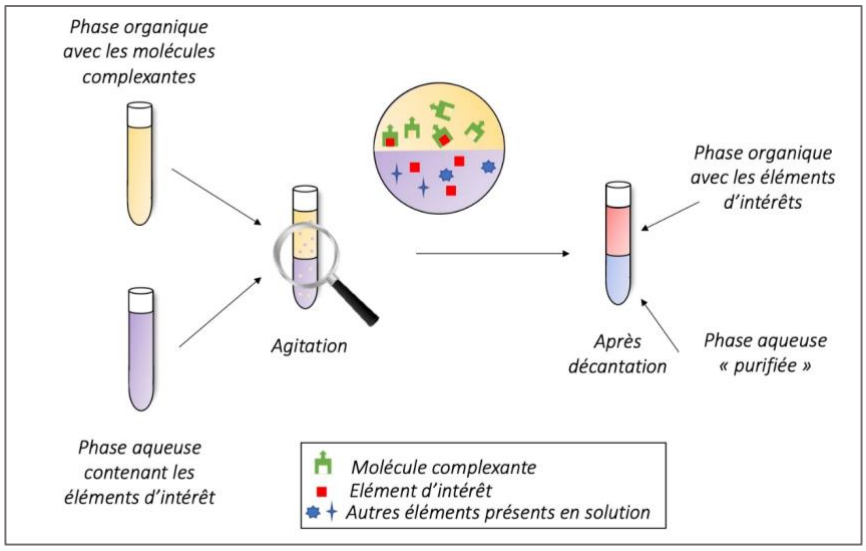


Figure I-1: Illustration du principe de l'extraction liquide-liquide

- La deuxième étape est la réextraction permettant de récupérer les éléments triés dans une nouvelle phase aqueuse. La phase organique contenant l'élément d'intérêt extrait est mélangée à une nouvelle phase aqueuse propre et contenant un réactif capable de réextraire l'élément d'intérêt. Une molécule extractante hydrophile peut être utilisée ou bien une variation de pH peut permettre de décomplexer l'élément extrait dans la phase organique.

Lors du mélange entre la phase organique et la phase aqueuse, celles-ci se mélangent, entrainant une distribution des éléments d'intérêt au sein des deux phases. Lorsque l'équilibre est atteint, les performances d'extraction sont quantifiées avec plusieurs paramètres :

- Le **coefficient de distribution** ($\boldsymbol{D_M}$) est utilisé pour déterminer l'efficacité d'extraction d'un élément d'intérêt noté M tel que

$$D_M = \frac{[M]_{orga,éq}}{[M]_{aq,éq}} \quad (1)$$

- Le **facteur de séparation** ($\boldsymbol{S}$) est utilisé lorsque la solution aqueuse contient deux espèces (M_1, M_2) à extraire qui ont des coefficients de distribution différents afin de quantifier leur capacité à être extrait séparément tel que

$$S_{\frac{M_1}{M_2}} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (2)$$

Si l'espèce à extraire est M_1 alors, plus le facteur $\boldsymbol{S_{\frac{M_1}{M_2}}}$ est grand, plus l'espèce M_1 sera extraite sélectivement.

- Le **taux d'extraction** ($\%\boldsymbol{Ex}$) ou pourcentage d'extraction est utilisé pour quantifier l'efficacité d'extraction :

$$\%Ex = \frac{D \times \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)}{1 + D \times \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)} \times 100 \quad (3)$$

Si le volume de solution aqueuse est égal à celui d'organique (soit V_{org}=V_{aq}), l'équation (3) s'écrit :

$$\%Ex = \frac{D}{1 + D} \times 100 \quad (4)$$

Avec **D** le coefficient de distribution de l'élément concerné.

I.1.2. Les différents mécanismes d'extraction

Le transfert d'un élément d'une phase à l'autre est en partie basé sur les propriétés de complexation des molécules extractantes à l'échelle moléculaire. Deux types d'extraction sont distingués : les extractions compensées par échange d'ions et les extractions non compensées par solvatation [2].

I.1.2.a. Extraction compensée par échange ionique

Deux types d'échanges peuvent être observés : cationique ou anionique. Dans le cadre de l'échange cationique, l'extraction par échange d'ions entre les deux phases est privilégiée lorsque les extractants sont facilement déprotonnables pour extraire les cations. Les ions de la phase d'extraction aqueuse vont s'échanger avec les ions métalliques. L'équilibre de la réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$[M^{a+}]_{aq} + w[HE]_{org} \leftrightarrow [ME_w]_{org} + aH^+ \quad (5)$$

Avec, $\boldsymbol{M^{a+}}$ un cation métallique et $\boldsymbol{E}$ un extractant organique.

Un exemple d'échangeur de cation est le HDEHP, un acide phosphorique qui permet l'extraction de l'uranium d'un milieu phosphorique par échange cationique [3].

Dans le cadre de l'échange anionique, les principaux échangeurs sont des sels d'amines lipophiles protonées ou des sels d'ammonium quaternaires [2]. Leur réaction s'apparente à celle des résines échangeuses d'ions (détaillées dans la suite du chapitre). Dans l'industrie, l'échange anionique se retrouve par exemple dans l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide [4,5].

I.1.2.b. Extraction non compensée par solvatation

L'extraction non compensée a lieu lorsqu'une molécule est simplement transférée vers l'autre phase avec un appauvrissement de la phase aqueuse. Dans le mécanisme de solvatation, le métal s'entoure de molécules extractantes dès la mise en contact des phases, il est alors complexé par un ou plusieurs ligands. L'électro neutralité de la réaction est respectée avec l'extraction stœchiométrique d'un ou plusieurs anions. L'équilibre de la réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$x[M^{a+}]_{aq} + y[X^{b-}]_{aq} + z[E]_{org} \leftrightarrow \left[M_x X_y E_z\right]_{org} \quad (6)$$

Avec, $\boldsymbol{M^{a+}}$ un cation métallique ; $\boldsymbol{X^{b-}}$ un contre-ion anionique et $\boldsymbol{E}$ un extractant organique.

I.1.3. Applications industrielles

Le développement de l'hydrométallurgie moderne est couramment associé au procédé Bayer d'extraction de l'alumine par lixiviation de la bauxite par attaque basique découvert en 1887. Néanmoins, c'est l'utilisation du phosphate de tributyle (TBP) dans la production d'uranium et le retraitement du combustible usé [6] qui, dans les années 1940 a été propice au développement de l'extraction liquide-liquide (ELL). L'ELL est aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines, comme en pharmacologie pour isoler des molécules comme le paracétamol [7] ; en toxicologie pour la détection et le dosage de composés spécifiques comme la colchicine [8]. L'industrie se tournant de plus en plus vers le recyclage du contenu des mines urbaines, l'ELL est également exploitée en ce sens, avec par exemple la récupération de terres rares [9].

Dès le début de l'industrialisation de cette technique, l'utilisation de grandes quantités de solvant a posé problème. Les vapeurs de ces solvants peuvent être extrêmement polluantes et toxiques. Plusieurs tentatives d'alternatives ont été proposées afin de remplacer les solvants organiques en appliquant : des liquides ioniques non-volatiles et moins polluants [10,11], des fluides supercritiques, l'extraction par flottation (ou moussage) [12,13], l'extraction en phase solide, la précipitation, ou bien la filtration membranaire. Cependant, ces méthodes n'ont pas encore permis de remplacer l'ELL à l'échelle industrielle.

I.2. L'extraction en phase solide

L'**extraction en** (ou sur) **phase solide** (aussi appelée extraction solide-liquide) est basée sur la concentration ou l'isolement d'un élément d'intérêt d'une phase aqueuse sur une phase stationnaire appelée sorbant, ou adsorbant par abus de langage [14]. En plus de sa facilité de mise en œuvre, ce procédé possède l'avantage d'être effectué de manière continue.

Comme illustré en Figure I-2, cette méthode d'extraction met en contact une phase aqueuse contenant les éléments d'intérêt voulant être retirés et/ou récupérés, avec un matériau permettant la séparation de cet élément. Les éléments d'intérêt vont venir « s'accrocher » en surface du matériau ou être confinés à l'intérieur. Il s'agit d'un phénomène appelé sorption [15].

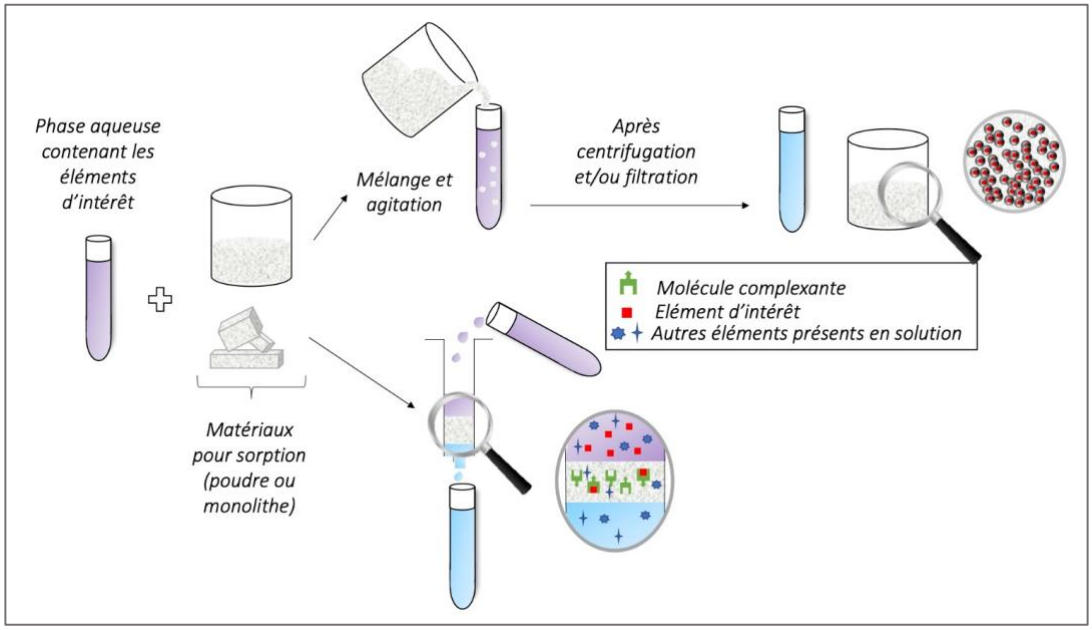


Figure I-2: Illustration du principe de l'extraction solide-liquide

La littérature décrit trois mécanismes principaux pour la sorption [15]. L'**adsorption** de surface sur un solide, les phénomènes de **précipitation** et enfin les phénomènes d'**absorption**.

Afin de quantifier l'efficacité d'un matériau en extraction, des grandeurs ont été définies :

- La **capacité de charge** (C_p) d'un matériau décrit la quantité en mg (ou en mmol) d'espèce extraite par g de matériau sorbant :

$$C_p = \frac{C_{mère}/M_M - C_{apextr}/M_M}{m_{mat}/V_{sol}} \quad (7)$$

Avec $\boldsymbol{C_{mère}}$ la concentration de la solution mère contenant l'espèce à extraire (en mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}), $\boldsymbol{C_{apextr}}$ la concentration de la solution après extraction (en mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}), $\boldsymbol{M_M}$ la masse molaire de l'élément M à extraire (en g.mol^{-1}), $\boldsymbol{m_{mat}}$ la masse de matériau sorbant (en g) et $\boldsymbol{V_{sol}}$ le volume de solution mère initial (en L).

- Le **coefficient de partage** ($\boldsymbol{K_d}$) sert à évaluer la capacité d'un élément à se sorber sur le solide plutôt que de rester en solution :

$$K_d = \frac{C_p}{C_{apextr}} \tag{8}$$

- La **sélectivité** ($\boldsymbol{S}$) permet de déterminer l'aptitude qu'à un matériau sorbant à retenir un élément plutôt qu'un autre, la sélectivité de l'élément M_1 vis-à-vis de l'élément M_2 s'écrit:

$$S_{M_1/M_2} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \tag{9}$$

Un matériau intéressant et compétitif pour la sorption doit donc posséder une capacité de charge, un coefficient de partage et une sélectivité élevés.

I.2.1. L'adsorption de surface

L'**adsorption** est le processus durant lequel les molécules d'un fluide se fixent à la surface d'un solide. La phase contenant les molécules adsorbées est appelée «soluté» ou «adsorbat» et le solide est nommé «adsorbant» [16]. Il existe deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La *chimisorption* est un phénomène dans lequel des liaisons chimiques se forment entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Les liaisons chimiques sont fortes et peu réversibles.

La *physisorption* ou encore appelée adsorption physique a lieu lorsque les molécules d'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant via les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques lorsque les adsorbants ont une structure ionique. Ce type d'adsorption est réversible car elle a lieu sans modification de la structure moléculaire.

La physisorption est largement prépondérante dans les procédés industriels par rapport à la chimisorption.

I.2.2. La précipitation

La **précipitation** est la croissance en trois dimensions d'une phase solide. Elle peut être homogène, dans l'ensemble de la solution, ou hétérogène, localisée sur le solide sorbant. Trois

sortes de précipitation peuvent avoir lieu avec pour origine une nucléation : la précipitation de surface [15], la précipitation à l'intérieur des pores du sorbant [17] ou bien piégée à l'intérieur d'une structure post-synthétisée ou ayant croit à posteriori [18]. La principale différence entre la précipitation et l'adsorption est l'arrangement moléculaire de la phase formée : 2D (adsorption) ou 3D (précipitation).

I.2.3. L'absorption

Contrairement à l'adsorption, l'**absorption** n'a pas lieu qu'en surface du solide, l'élément absorbé est diffusé dans la phase solide. L'élément absorbé va s'insérer dans le réseau cristallin du solide et se substituer à un atome présent. Ce mécanisme suppose que les rayons ioniques et les charges des deux atomes substitués soient similaires.

Comme pour l'extraction liquide-liquide, le phénomène d'échange d'ions peut également avoir lieu en phase solide et constitue un processus de sorption. L'espèce extraite est compensée par une autre espèce initialement présente dans le système lorsque ce dernier présente des groupements fonctionnels en surface [19]. Un échangeur d'ions est un solide, souvent une résine [20], capable d'échanger ses ions avec d'autres ions de la solution aqueuse dans laquelle il est plongé. Dans certains cas, les résines, en plus d'être échangeuses d'ions possèdent des fonctions complexantes dans leur matrice, elles sont appelées « chélatantes ». Elles sont, par exemple, utilisées dans l'industrie pour décontaminer les effluents aqueux contenant de l'uranium [21,22].

Afin de connaitre les conditions optimales de sorption d'un matériau, différentes études peuvent être proposées.

Une première consiste à faire des cinétiques d'adsorption permettant d'établir la **vitesse** à laquelle les sites d'adsorption de l'adsorbant sont occupés et le nombre de sites inoccupés. Les modèles cinétiques aident à établir le taux d'extraction d'un métal et le temps au bout duquel l'équilibre est atteint. Différents modèles sont utilisés pour étudier les processus de sorption comme celui du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre, l'équation cinétique d'Elovich ou encore le modèle de diffusion parabolique [23].

D'un autre côté, la modélisation d'isothermes d'adsorption permet de déterminer l'**adsorption maximale** théorique ainsi que les **interactions potentielles** entre l'adsorbant et l'adsorbé. Ceci est possible en couplant les données expérimentales à des modèles d'isothermes

théoriques décrits dans la littérature comme ceux de Langmuir [24] ou Freundlich [25]. L'isotherme de Langmuir suppose que tous les sites de sorption disponibles sur l'adsorbant ont une affinité équivalente avec l'élément adsorbé, ce qui conduit à la formation d'une monocouche de molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich quant à lui, définit une adsorption hétérogène à la surface de l'adsorbant avec des sites aux affinités différentes.

Dans tous les cas, de nombreux paramètres peuvent affecter les processus d'adsorption comme le pH, le temps de contact, les ions compétiteurs, la quantité et la régénération de l'adsorbant mais aussi le type d'adsorbant [23].

I.2.4. Quelques matériaux extractants

Les matériaux extractants ou (ad)sorbants les plus utilisés dans l'industrie ont des surfaces spécifiques (surface totale accessible) de 600 à plusieurs milliers de $m^2.g^{-1}$. Ils ont la particularité d'être micro (pores < 2 nm) ou mésoporeux (compris entre 2 et 50 nm) [16]. Les principaux (ad)sorbants présents dans l'industrie sont les polymères, les charbons actifs, les zéolithes, les MOF et les silices [14].

I.2.4.a. Charbon actif

Les *charbons actifs* sont les adsorbants les plus utilisés industriellement [26,27]. Ils peuvent être produits à partir d'un grand nombre de matériaux tels que le bois, le charbon, les résidus pétroliers ou bien la noix de coco [28]. La taille des pores du charbon actif dépend de la matière première utilisée, allant de micropores lorsqu'ils sont issus de la noix de coco à des macropores (> 50 nm) pour le bois. Le charbon actif peut être utilisé en grain, en poudre ou extrudé. Il est utilisé dans de nombreuses applications comme le traitement de l'air, le traitement de l'eau potable (en 2020, près de 40% de l'utilisation des charbons actifs était réservée au traitement de l'eau) [29,30], il est également utilisé dans l'industrie pour la purification ou la catalyse et dans le médical pour le traitement de certaines intoxications [31].

I.2.4.b. Zéolithes

Les *zéolithes* sont des aluminosilicates cristallins et poreux qui existent à l'état naturel, elles ont longtemps été utilisées en joaillerie pour leur beauté brute. Avec les avancées en matière de synthèse hydrothermale, des zéolithes ont pu être synthétisées en grandes quantités

[32]. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines industriels pour leur propriété d'échangeur ionique comme par exemple dans la lessive où elles permettent l'adoucissement de l'eau par échange cationique [33]. Elles sont également retrouvées pour la séparation et purification par adsorption, elles permettent de grandes économies car évitent les opérations courantes de distillation ou cristallisation très couteuses en énergie. Ainsi, elles sont très utilisées pour la séparation/purification dans de nombreux domaines industriels tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie fine ou bien la gestion de déchets radioactifs [34,35]. Elles sont également retrouvées pour de la catalyse acide dans le raffinage du pétrole ou en pétrochimie pour la production d'aromatiques [36].

Les zéolithes sont formées par des réseaux cristallins de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 reliés par des oxygènes qui créent des pores et des fenêtres pouvant accueillir des molécules étrangères au système. Du fait de la présence de l'aluminium, les zéolithes sont souvent ioniques. Ce caractère ionique aura une grande importance sur les capacités de sorption car les cations peuvent interagir spécifiquement avec les espèces à adsorber.

I.2.4.c. Polymères organiques

Les *polymères,* ou résines, comme le polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), ont l'avantage d'être très stables chimiquement. Ils possèdent des capacités d'extraction élevées mais sont peu sélectifs. Leur gamme de pH étendue (de 1 à 14) et leur grande capacité de charge sont des avantages non négligeables de ce type de sorbant [14]. Ils sont utilisés pour la capture de mercure [37] et peuvent également être utilisés en biologie [38] ou bien comme sorbant de médicaments dopants retrouvés dans la nourriture ou les organes des animaux [39].

I.2.4.d. Silices

Les *silices* représentent près de 90% des matériaux utilisés dans les colonnes d'extraction [40]. La silice greffée ou non peut être utilisée en tant que sorbant. Dans la littérature, on retrouve des exemples de son utilisation en tant que sorbant pour la séparation en phase solide en biologie [41], où elle est privilégiée pour son faible coût. Des exemples plus originaux de silice modifiée, par exemple en forme de feuilles (Figure I-3) [42] pour détecter et extraire des molécules médicamenteuses sont également recensés.

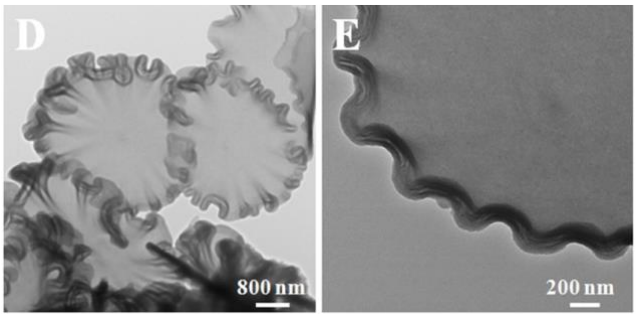


Figure I-3 : Images MET d'un matériau silicé mésoporeux en feuillets selon [42]

La silice présente l'intérêt d'offrir une grande flexibilité de mise en forme. Grâce au procédé sol-gel [43], elle est synthétisée sous forme de nanoparticules de forme et de taille variable [44], de couches minces [45], d'aérosol [46]…

Les silices mésoporeuses ont l'avantage de pouvoir avoir une porosité ajustable, monodisperse et fonctionnalisable, ce qui a donné lieu à de nombreuses recherches [47–49].

De nombreux exemples de silice greffées avec des groupements complexants sont retrouvés dans la littérature comme pour l'extraction de plomb ou de cadmium via des groupements thiols [50–52] ou pour l'extraction d'uranium issus de milieux phosphates grâce aux amido phosphonates [20].

I.2.4.e. MOF

Les « *Metal Organic Frameworks* » (MOFs) sont des matériaux cristallins poreux hybrides organiques-inorganiques. Ils sont considérés comme concurrentiels aux matériaux usuels en extraction sur phase solide. De nombreux domaines exploitent les capacités des MOF en tant que sorbant. Ils sont par exemple utilisés dans des domaines variés comme pour l'adsorption rapide de résidus de pesticides dans les jus de fruits et légumes [53] ou bien comme matériau alternatif pour l'extraction en phase solide de teintures organiques [54].

Plus récemment, des nanoMOFs ont été développés car ils possèdent une surface spécifique plus grande et un accès privilégié aux sites actifs pour l'extraction [55,56]. Des matériaux hybrides MOF/polymères peuvent être synthétisés pour obtenir des nanoMOFs utilisables comme sorbant pour la microextraction car ils ont permis de déceler des traces de fluoroquinolone (antibiotique) dans des échantillons tels que l'eau d'une rivière, l'urine humaine ou le lait de vache. Cette méthode semble prometteuse car reproductible, stable et permettrait de réutiliser le matériau [57].

L'extraction liquide-liquide, bien que répandue, montre ses limites face aux problèmes environnementaux et économiques liés à l'utilisation de grandes quantités de solvants ; la remplacer par l'extraction en phase solide semble compliqué sachant que cela nécessiterait de trop grandes modifications des infrastructures au sein des usines. Nous proposons ici d'appliquer un nouveau type de matériau poreux, liquide et non volatile : **un liquide poreux**. Celui-ci permettrait de remplacer les phases organiques de l'extraction liquide-liquide par son caractère fluide sans modifier les infrastructures et sans utiliser de solvant, tout en sorbant les molécules à extraire sur le solide qui le compose.

I.3. Le liquide poreux : un matériau prometteur

I.3.1. Présentation des différents types de liquides poreux

I.3.1.a. Définition d'un liquide poreux

La porosité est une caractéristique associée usuellement à l'état solide [58]. Selon la classification IUPAC [59], la porosité d'un matériau peut être séparée en trois catégories : la microporosité relative aux pores n'excédant pas 2 nm de diamètre, la mésoporosité pour les pores avec un diamètre allant de 2 à 50 nm et la macroporosité pour des pores de taille supérieure à 50 nm. De nombreux matériaux poreux comme les zéolithes ont une structure basée sur l'interconnexion de leur porosité. Récemment, un fort intérêt a été porté aux solides poreux basés sur des blocs moléculaires organiques : les « MOF », ils sont au cœur de nombreuses recherches pour leur structure basée sur des ponts entre des ions métalliques et des ligands organiques. L'intérêt de ces matériaux poreux solides est la possibilité d'exploiter leur structure rigide et leurs cavités de taille et de forme adaptables. Incorporer des cavités solides au sein d'un liquide permettrait ainsi de combiner les avantages de l'utilisation de solides poreux avec ceux des sorbants liquides en un seul système.

La grande différence entre les matériaux poreux classiques et les liquides poreux est la fluidité du système. Même si une porosité existe entre les molécules de tous les liquides, elle est petite, mobile et éphémère. On la dit extrinsèque au liquide lui-même. Ce nouveau type de matériau surprenant décrit par O'Reilly [60] en 2007 et appelé liquide poreux permet d'obtenir des (micro)pores intrinsèques au liquide, de taille bien définie et durable. Les pores sont comparables à ceux d'un solide, mais compris dans un matériau à l'état liquide. Comme illustré

à la Figure I-4, O'Reilly distingue trois types de liquides poreux constitués de cavités creuses et permanentes.

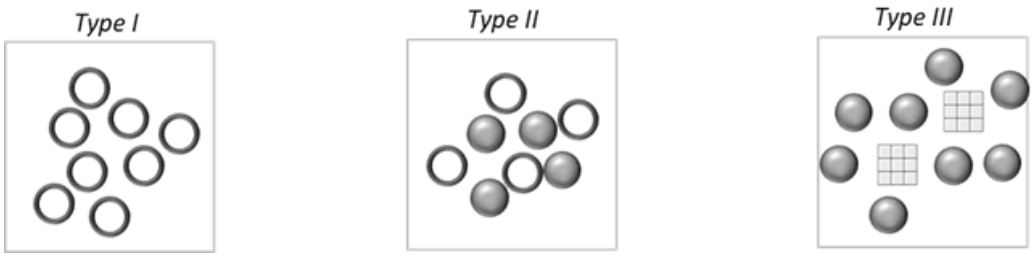


Figure I-4 : Description schématique des trois types de liquides poreux recensés dans la littérature [60]

Former de tels matériaux permet d'obtenir un liquide de très faible densité et d'exploiter ses cavités creuses pour accueillir des substrats (gaz ou liquide). Selon le type de liquide poreux envisagé, ces cavités sont versatiles et peuvent s'adapter en forme et en taille aux éléments ciblés.

I.3.1.b. Liquide poreux de type I

D'après la description d'O'Reilly [60], les liquides poreux de type I (LPI) sont purs et considérés comme des liquides poreux s'ils respectent trois conditions : être composés de molécules présentant une cavité interne, ne pas être fragiles et ne pas pouvoir s'interpénétrer. Il s'agit du type de liquide poreux le plus difficile à réaliser car la plupart des cavités hôtes ont des températures de fusion très hautes et ont tendance à cristalliser. Cependant, c'est le type de liquide le plus intéressant car il possède un grand volume poreux et une faible volatilité.

Une première façon de réaliser un liquide poreux de type I a été proposée en 2012 en diminuant la température de fusion de solides connus pour être des hôtes moléculaires (cages moléculaires) [61,62]. C'est l'équipe de James *et al.* [63,64] qui a étudié en premier l'impact de l'alkylation de cages d'imine dont les cavités ont une taille de l'ordre de 1 à 2 Å (Figure I-5). Il a été montré que l'alkylation permet de réduire la température de fusion de 300°C à seulement 40°C, permettant ainsi d'obtenir un matériau liquide à une température proche de la température ambiante. Cependant, la présence de ces longues chaines alkyles mobiles engendre un auto-remplissage des cages d'imine et donc une perte de la porosité. Pour pallier à ce problème, les chaines alkyles ont été ramifiées. Ces longues chaines ramifiées ont permis de diminuer l'auto-pénétration des cages et de conserver une porosité intéressante, mais présentent l'inconvénient d'augmenter le point de fusion du matériau. Ainsi, un équilibre doit être trouvé entre la taille des cavités hôtes, des chaînes et de leurs ramifications pour obtenir un liquide poreux de type

I. Ces premières recherches ont servi de base pour la transformation de solides moléculaires poreux en liquide moléculaires poreux.

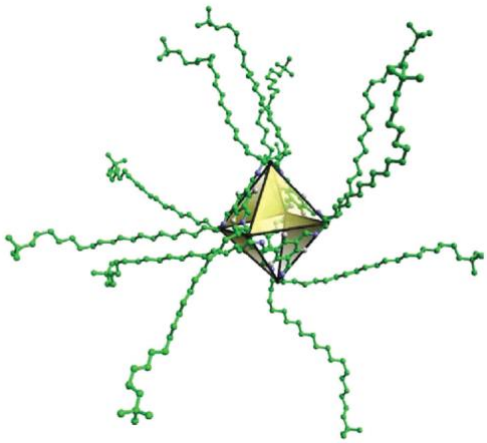


Figure I-5 : Représentation d'une cage alkylée « neo-C_{22} » selon Melaugh et al. [64], l'octahèdre représente la cavité creuse et les parois en jaune son accès

En 2020, l'utilisation de liquides ioniques a permis de réutiliser cette technique. Les liquides ioniques présentent l'intérêt d'avoir une faible température de fusion et une faible pression de vapeur saturante [65,66]. La réalisation de liquides ioniques poreux peut être faite par le remplacement de la partie anionique d'un liquide ionique par une cage anionique ou bien par l'introduction d'une cavité permanente dans la partie cationique [66]. Dans l'article de Ma *et al.* [66] des liquides poreux ioniques sont préparés en introduisant une porosité permanente issue de la cage de coordination cationique de 6,3 Å de diamètre à des chaines de PEG. Le fait que la cage soit chargée positivement et que le greffon terminal des chaines alkyles soit également positif permet une répulsion coulombienne qui empêche l'auto-pénétration des chaînes dans la porosité.

Une autre façon d'élaborer des liquides poreux de type I a été de rendre liquide des MOF [62]. En 2015, Bennet *et al.* [67] ont montré que chauffer un MOF ayant une structure zéolitique permettait de former un verre « parfait » de faible densité. Ceci a été confirmé par Gaillac *et al.* [68] en 2017 qui décrivent un MOF liquide en faisant fondre une zéolite. Ils ont prouvé que la configuration chimique, les liaisons et la porosité du cristal de zéolite (ZIF-4) parent étaient maintenues après qu'il ait fondu. Enfin, Zhou *et al.* [69] ont confirmé que cette méthode permettait de former un nouveau type de liquide poreux, basé sur une synthèse simple et présentant une porosité permanente.

Les premiers liquides poreux à base de nano-objets poreux à grande cavité ont été proposés par Zhang *et al.* [70] en 2015 avec un liquide poreux de type I basé sur des nanosphères creuses et poreuses de silice.

Leur synthèse s'est appuyée sur les méthodologies développées pour les polymères nanocomposites (PCN) [71] et les nanomatériaux ioniques (NIMS) [72].

Le terme de PCN désigne des systèmes multi-composants dans lesquels le constituant principal est un polymère et le constituant minoritaire a une taille inférieure à 100 nm. La synthèse d'un PCN consiste en la fonctionnalisation de la surface de nanoparticules avec différents types de greffons polymériques pour modifier la stabilité du matériau, ce sont les premiers matériaux hybrides. Les premiers PCN ont été synthétisés dans les années 1980 et ont permis d'élargir l'utilisation des polymères classiques [71]. Les PCN combinent les avantages des nanomatériaux à la fonctionnalité et la stabilité des polymères.

Les NIMS, descendants des PCN, sont des matériaux hybrides formés de particules organique-inorganiques composées d'une couronne d'oligomères chargée autour d'une particule solide inorganique (Figure I-6). Le principal avantage du caractère hybride de ce matériau est que ses propriétés physiques telles que sa rhéologie, ses propriétés optiques ou électriques peuvent être modulées en jouant sur la géométrie et la chimie du cœur et de la couronne. Selon la taille et la densité des greffages de la couronne, les NIMS peuvent avoir des propriétés différentes, allant d'un solide à un fluide de nanoparticules sans solvant [72].

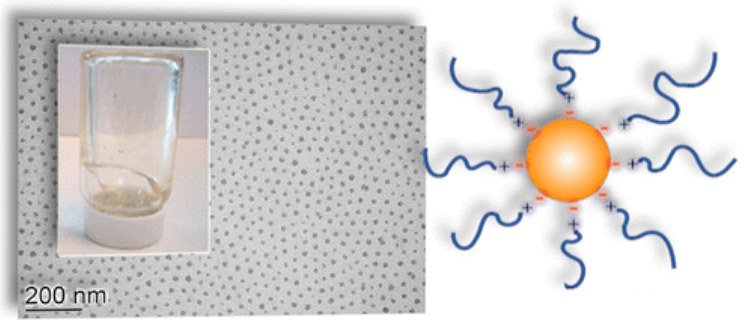


Figure I-6 : Nanomatériau ionique présentant des propriétés liquides par greffage ionique : image MET montrant des particules dispersées, photographie du NIMS fluide et schéma de sa structure selon Fernandes et al. [73]

La couronne ionique confère stabilité, dispersabilité et fonctionnalité au liquide sans l'utilisation de solvant [73]. L'avantage principal de tels types de matériaux est qu'ils sont versatiles et modifiables.

Issus des méthodologies de synthèse des PCN et des NIMS, les liquides poreux de type I, proposés par Zhang *et al.* en 2015 reposent sur des nanoparticules poreuses et creuses. Cette

possibilité avait été imaginée de manière avant-gardiste par O'Reilly en 2007 dans sa description des différents types de liquides poreux.

Pour former le liquide poreux, Zhang propose trois étapes illustrées en Figure I-7 : la synthèse des nanosphères de silice creuses et microporeuses obtenues par voie sol gel et structurées par des micelles de pluronic F127 (calcinées par la suite), le greffage d'une couronne d'organosilane chargée positivement à leur surface puis la liaison ionique entre les groupements d'organosilane et un PEG modifié. Un liquide poreux transparent et fluide est synthétisé comme illustré sur l'image de la Figure I-7. Dans ce cas, l'auto-remplissage des nanosphères est évité grâce à la couronne de silice microporeuse, bloquant ainsi les espèces de plus de 2 nm et restant perméable à des espèces moléculaires. Dans son étude, Zhang propose d'utiliser ce liquide poreux pour la séparation de gaz et la capture de CO_2. Les cavités formées ont ici un diamètre de 14 nm, accessibles par des chemins microporeux dans la couronne de SiO_2.

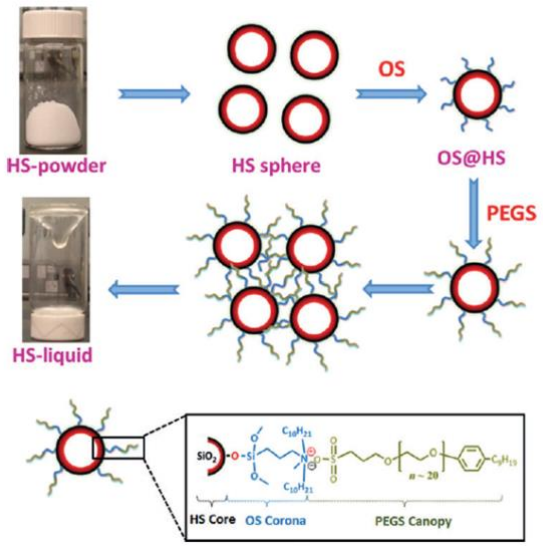


Figure I-7 : Schéma de la synthèse en trois étapes d'un liquide poreux de type I à partir de sphères creuses de silice selon Zhang et al. [70]

Cette méthodologie de formation de liquide poreux a été reprise en 2017 pour former un liquide poreux à base de sphères creuses de carbone (Figure I-8) [74], synthétisées en conditions hydrothermales et rendues creuses par traitement thermique. Leur cœur possède un diamètre de l'ordre de 300 nm. Bien que les sphères creuses de carbone soient moins adaptées à cause de leur surface inerte aux greffons organiques, l'utilisation des interactions électrostatiques entre la surface et les greffons polymérisés ioniques ont permis de réaliser un liquide poreux carboné stable et homogène à température ambiante. Ce liquide poreux a été

testé en adsorption de CO_2. Au vu de ses grandes capacités de stockage, il s'avère être un matériau prometteur pour la capture de gaz.

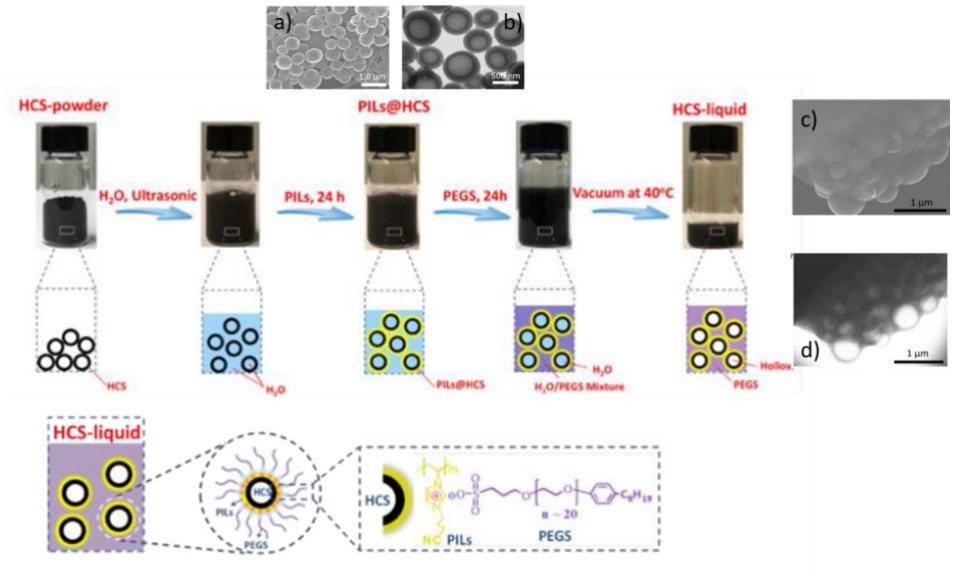


Figure I-8 : Schéma de la synthèse d'un liquide poreux de type I à base de sphères de carbone creuses selon Li [74] ; images a) MEB et b) MET des sphères PILs@HCS greffées d'organosilane ; images c) MEB et d) MET du liquide poreux carboné

Suivant le même type de synthèse, deux autres types de cavités solides ont été utilisées pour former des liquides poreux. En 2019, Liu [75] s'inspire du travail de Zhang et propose un liquide poreux de type I basé sur des zéolites à base de silicalite de taille nanométrique, préparées par synthèse hydrothermale et calcinées. Ce liquide poreux à base de zéolite possède des cavités d'un diamètre de l'ordre de 100 nm. Parallèlement, Kumar *et al.* [76] proposent un liquide formé de nanotubes de silice creux et greffés comme le montre la Figure I-9. La formation des nanotubes de silice a été obtenue par auto-assemblage de micelles inverses. Des nanotubes de différentes tailles ont pu être réalisés de 10 nm de diamètre et d'une longueur allant de 30 à 150 nm. Dans cette étude, il a été prouvé qu'ils pouvaient être efficaces pour l'adsorption de CO_2 (à 0°C).

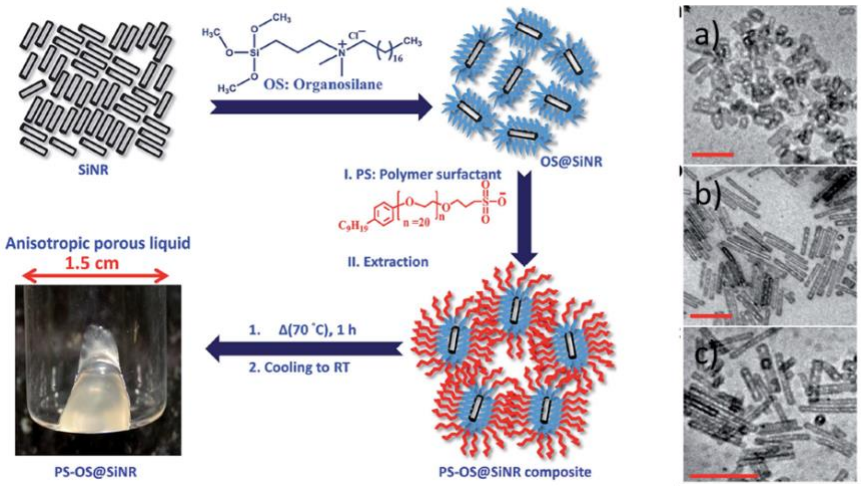


Figure I-9 : Schéma de la synthèse d'un liquide poreux de type I à base de nanotubes de silice greffés selon Kumar [76]. Images MET a) b) et c) de nanotubes liquides de différentes tailles

I.3.1.c. Liquide poreux de type II

Comme illustrés sur la Figure I-4, les liquides poreux de type II (LPII) sont formés de cavités hôtes parfaitement dissoutes dans un solvant composé de molécules suffisamment grosses pour ne pas pénétrer la porosité.

Le premier exemple de liquide poreux de type II a été décrit en 2015 par l'équipe de Giri [77]. Ils décrivent une solution de cages organiques, poreuses et rigides, dans un solvant, ici l'éther couronne 15-crown-5 (Figure I-10). Ce solvant étant composé de molécules de grosse taille, il ne pénètre pas les cavités des cages de taille estimée à 5Å. Le travail de cette équipe a permis de montrer la possibilité d'utiliser un liquide poreux de type II pour le stockage de molécules de gaz au sein des cavités, comme le méthane. Un mélange de diamines a également été utilisé comme molécules cages, avec une taille comparable aux cages précédentes. Ce liquide poreux s'est montré efficace pour le stockage de méthane, d'azote, de dioxyde de carbone et de xénon.

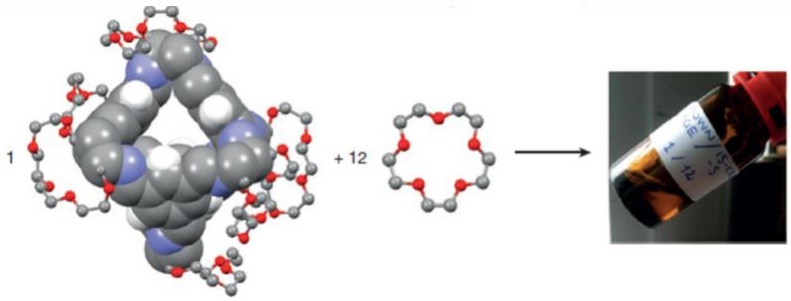


Figure I-10 : Cage organique poreuse et solvant 15-crown-5 utilisé pour former le liquide poreux de type II selon Giri et al. [77]

En 2016, Qiao *et al.* [78] poursuivent ce travail de recherche sur les liquides poreux dans des solvants formés d'éther couronne grâce à la dynamique moléculaire, en étudiant la thermodynamique et les cinétiques de stockage de gaz dans ces liquides poreux. Ils ont montré que les capacités d'adsorption des gaz sont régies par l'affinité entre le gaz et les cages moléculaires. En 2017, Greenway *et al.* [79] poursuivent cette étude en associant de nombreuses techniques de mesures (solubilité, HPLC, DRX, MEB) à la dynamique moléculaire. Comme illustré en Figure I-11, ils proposent des mécanismes de sorption de gaz (CO_2, CH_4, N_2, Xe, SF_6), dans les liquides poreux de type II.

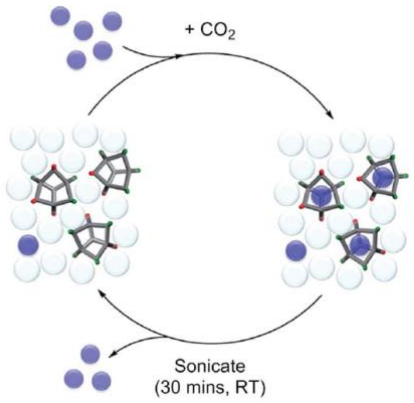


Figure I-11 : Illustration de la capture de gaz (CO_2) par un liquide poreux de type II selon Greenway et al. [79]

En 2020, Egleston *et al.* [80] utilisent des « Cages Organiques Poreuses » (POC) à base d'un mélange d'imine pour produire des liquides poreux de type II. Les POC étaient déjà décrits en 2009 par Tozawa *et al.* comme des matériaux prometteurs pour la formation de liquides microporeux [81]. Dans le travail de Egleston *et al.*, une grande concentration de POC est dissoute dans un solvant ne pouvant pas pénétrer les cages, ici le hexachloropropene. Cet article étudie l'impact de la chimie des cages utilisées pour former le LPII sur leur sélectivité aux gaz tels que le CH_4, le CO_2 le Xe ou bien le N_2. Ils utilisent un mélange de deux cages de structures différentes, illustrées en Figure I-12, avec des tailles de cavités différentes (4,0 et 1,7 Å), pour obtenir le liquide poreux présentant une meilleure assimilation du gaz ciblé.

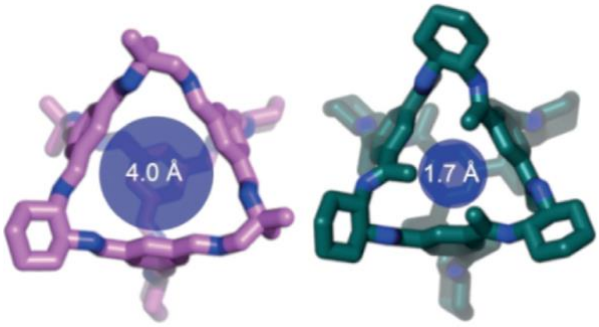


Figure I-12 : Cages organiques mélangées dans le liquide poreux étudié par Egleston et al. [80] avec une estimation de la taille de leur cavité.

Plus récemment, une étude sur les liquides poreux de type II faisant suite aux travaux de Greenway et de Giri [77] et basée sur la dynamique moléculaire [79] prouve à nouveau que les molécules de solvant sont exclues des cages et étudie le comportement des molécules de gaz confinées dans les liquides poreux. Atilhan *et al.* [82] proposent une étude statistique d'un liquide poreux de type II formé de cages organiques ($3^3:13^{13}$), avec des cavités de 3,5 Å, à différentes concentrations dans un solvant, ici le PCP (Figure I-13), afin de comprendre les caractéristiques principales de l'état liquide tant sur les interactions moléculaires que sur les propriétés structurales.

En parallèle, le comportement du matériau en adsorption de CO_2 a également été observé, montrant que sa capacité dépend de la stabilité des molécules de gaz à l'intérieur des cages et qu'elle est favorisée par une bonne interaction entre la surface de la cage et les molécules de solvant.

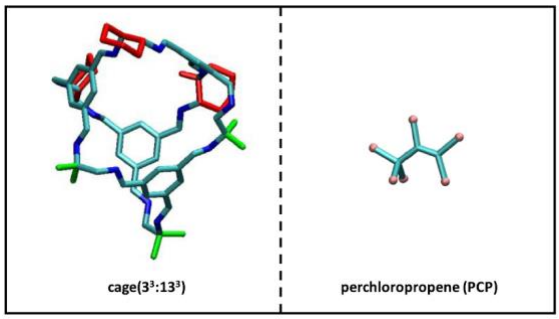


Figure I-13 : cage organique et solvant utilisés par Atilhan [82] pour former un liquide poreux de type II

I.3.1.d. Liquide poreux de type III

Le troisième type de liquide poreux est constitué de particules solides microporeuses dans un solvant ne pouvant les pénétrer (Figure I-4). Ce type de LP couple des structures microporeuses constituant des hôtes microporeux à une phase dispersive pouvant être une

espèce non ionique ou un liquide ionique. Le grand challenge est d'éviter que la dispersion obtenue ne se sépare en deux phases et qu'un précipité apparaisse, dégradant ainsi la structure du LP.

Un premier liquide de type III synthétisé avait pour but d'améliorer les capacités de sorption de CO_2 d'un absorbant liquide. En 2014, Liu *et al.* [83] proposaient une suspension de MOF combinant les avantages d'un liquide et d'un absorbant solide poreux, en réduisant leurs désavantages, tels que les problèmes de régénération du solide. Dans cette suspension, des nanoparticules de structure zéolitique imidazolate (ZIF-8) sont dispersées dans du glycol liquide. Cette méthode a permis d'accroitre la sélectivité du solide ZIF-8 en le rendant liquide car le CO_2 est hautement soluble dans le glycol. Ce matériau a été le premier prototype de liquide poreux de type III pouvant être utilisé en séparation de CO_2 (Figure I-14).

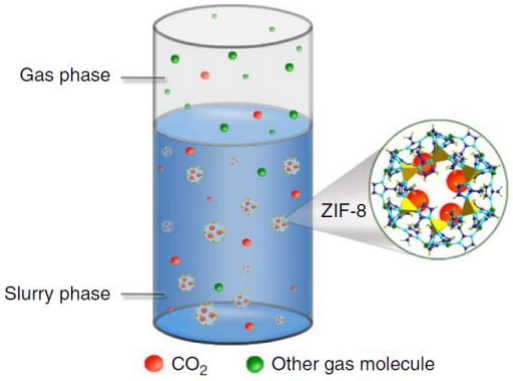


Figure I-14 : Représentation schématique du procédé hybride d'adsorption-désorption de CO_2 dans une suspension de ZIF-8 dans une solution de glycol [83]

James et son équipe ont également étudié les LPIII pour de la séparation de gaz (CO_2/CH_4 ou ethane/ethene) [84]. Plusieurs liquides inertes (chimiquement et thermiquement) et non ioniques ont été mélangés à des solides poreux tels que des MOFs (ZIF-8, MOF-801…), des zéolites ou des polymères organiques poreux avec un mélangeur à boulet puis une agitation magnétique afin de former des liquides poreux de type III. La plupart des dispersions réalisées sont stables et possèdent des cavités permanentes qui peuvent accueillir des gaz. Parmi tous les exemples de LPIII réalisés, un LPIII biocompatible à base de MOF (CD-MOF-1) dans de l'huile d'olive a été synthétisé [84] et donne espoir quant à l'utilisation des liquides poreux dans des applications in-vivo.

À la place des liquides inertes servant à disperser les particules solides, les liquides ioniques ont été utilisés pour former des liquides poreux de type III. Les liquides ioniques sont

des solutions idéales pour préparer des LPIII vis-à-vis de leur très faible pression de vapeur saturante, leur structure ionique et leur bonne solubilité [85,86]. Shan *et al.* [87] proposent de simplement mélanger des ZIF-8 avec un liquide ionique, ici le [DBU-PEG][NTf_2], permettant de former un liquide homogène et stable à température ambiante. Selon le même procédé, Liu *et al.* [88] ont stabilisé des nanocristallites de zéolites $Zn(mim)_2$ au sein d'un liquide ionique, (Bpy)[NTf_2], pour former un liquide poreux de type III. Tous ces liquides poreux ont été formés dans le but de faire de la séparation de gaz et ont été testés en adsorption-désorption de gaz pour prouver leur perméabilité.

En ce sens, Costa-Gomes *et al.* [89] ont étudié la possibilité de disperser un MOF dans un liquide ionique sans que ce dernier n'occupe la porosité. Pour cela, ils ont utilisé un liquide ionique appelé [$P_{6,6,6,14}$]-[NTf_2] dans lequel ils ont dispersé des ZIF-8. Cette étude montre que tous les MOF ne peuvent pas être dispersés dans ce liquide ionique pour former des liquides poreux. Des suspensions stables de MOF dans des liquides ioniques ont pu être formées et sont capables d'adsorber de grandes quantités de gaz de manière réversible. Récemment, Avila *et al.* [90] ont prouvé que des liquides poreux formés à base de ZIF-8 dans différents liquides ioniques (carboxylate phosphonium) peuvent être présentés comme une réelle alternative à l'utilisation d'amine pour capturer le CO_2 à faible pression dans les procédés actuels d'adsorption. C'est la grande versatilité de ce matériau qui en fait un candidat prometteur. Le même groupe a couplé des caractérisations expérimentales (densité, adsorption, DLS, METHR, MEB) et de la dynamique moléculaire afin de comprendre les mécanismes responsables de la stabilité de ces liquides poreux, ainsi que leur capacité d'adsorption de gaz. Cette étude vient compléter la compréhension de ce matériau afin de pouvoir élaborer un liquide poreux avec des propriétés spécifiques à l'utilisation qui en sera faite [91].

I.3.2. Le liquide poreux de type I comme candidat en extraction liquide-liquide

Comme présenté dans les parties précédentes, les liquides poreux sont utilisés pour la capture, la séparation et le stockage de gaz (CO_2, CH_4, Xe…). Les cavités des liquides poreux de type II et III ont des tailles de l'ordre de quelques angströms à quelques nanomètres alors que les liquides poreux de type I ont des cavités pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. Les liquides poreux de type I possèdent également l'avantage de pouvoir être greffés par différents groupements organiques à la surface des nanosphères de silice. Il serait en effet possible de remplacer les groupements organosilanes et PEG proposés par Zhang *et al.*, pour modifier l'hydrophilie ou la viscosité du liquide poreux final.

Ainsi, ce liquide poreux possède de nombreuses caractéristiques qui ont fait l'envisager dans une autre utilisation que celle de la capture de gaz. Dans ce travail, les liquides poreux ont été choisis pour leurs nombreux avantages (grandes cavités, faible volatilité, grande versatilité) afin de remplacer les phases d'extraction liquide-liquide. L'utilisation des liquides poreux permettrait de conserver les infrastructures actuelles, n'engageant que de faibles coût d'adaptation du procédé. Les cavités creuses des LP serviraient alors à capturer les éléments à extraire, avec des propriétés et des mécanismes d'extraction similaires à celles des solides sorbants utilisés en extraction solide-liquide. Moins polluants et très versatiles, les liquides poreux de type I constituent donc une alternative prometteuse aux phases organiques.

Conclusion du Chapitre I

Ce chapitre a permis de présenter dans un premier temps l'**extraction liquide-liquide** qui constitue la principale voie industrielle d'extraction et de séparation de métaux utilisée aujourd'hui. Son principal désavantage étant l'utilisation de solvants organiques, volatiles et toxiques, plusieurs méthodes alternatives sont proposées. Parmi elles, l'**extraction en phase solide** présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peut fonctionner en continu mais présente l'inconvénient d'offrir de faibles capacités de sorption. Les infrastructures actuelles étant adaptées à l'extraction liquide-liquide, conjuguer les avantages de l'extraction liquide-liquide à ceux de l'extraction solide-liquide semble prometteur. Ainsi, une alternative originale est proposée dans ces travaux, basée sur le remplacement des phases organiques volatiles de l'ELL par des **liquides poreux**, non volatiles et non toxiques, dans le but d'améliorer le procédé sans changer les infrastructures existantes.

Les liquides poreux ont été définis et les trois types initialement proposés dans la littérature sont décrits. Parmi eux, les liquides poreux à base de cages poreuses organiques, de MOF ou de nanoparticules solides ont été présentés afin de comprendre au mieux ces nouveaux matériaux originaux. Malgré leurs différences, chaque type de liquide poreux est aujourd'hui principalement exploité pour la capture et le stockage de diverses gaz (CO_2, CH_4…).

Malgré les exemples recensés, les liquides poreux restent peu exploités et leurs propriétés physico-chimiques restent peu étudiées. En particulier, le liquide poreux de type I à base de silice ouvre des perspectives prometteuses grâce à ses grandes cavités internes, à la versatilité apportée par l'utilisation des nanoparticules de silice ainsi que par ses greffons organiques modulables. Il apparaît aujourd'hui essentiel de l'étudier plus en détails pour maîtriser et optimiser sa synthèse, le caractériser complétement afin de l'exploiter au mieux dans les applications. Pour cela, le chapitre II propose une caractérisation complète du liquide poreux de type I utilisé dans ce travail et une étude des paramètres de synthèse visant à comprendre leur influence sur la morphologie et la porosité du matériau. Il est également proposé d'étudier sa perméabilité aux gaz et aux liquides dans le chapitre III par une étude par diffusion des neutrons aux petits angles. Enfin, pour évaluer le potentiel de ce liquide poreux en extraction, des tests de sorption sont présentés dans le chapitre IV.

CHAPITRE II

UN LIQUIDE POREUX MODULABLE

Table des matières du Chapitre II

Table des matières du Chapitre II ..... - 51 -

II. Un liquide poreux modulable ..... - 53 -

II.1. Liquide poreux de Type I : une synthèse en 3 étapes ..... - 53 -

II.1.1. Liquide poreux de Type I : état de l'art ..... - 53 -

II.1.1.a. Principe de synthèse ..... - 53 -

II.1.1.b. Synthèse de sphères creuses ..... - 53 -

II.1.1.c. Synthèse de la silice par voie sol-gel ..... - 54 -

II.1.2. Synthèse et techniques de caractérisation ..... - 55 -

II.1.2.a. Synthèse du liquide poreux ..... - 55 -

II.1.2.b. Techniques de caractérisation utilisées ..... - 57 -

II.2. Caractérisation d'un matériau original ..... - 60 -

II.2.1. Etude morphologique ..... - 60 -

II.2.1.a. Microscopie en Transmission ..... - 60 -

II.2.1.b. Diffusion des Rayons X aux petits angles ..... - 61 -

II.2.2. Analyse chimique ..... - 63 -

II.2.2.a. Analyse thermogravimétrique ..... - 64 -

II.2.2.b. InfraRouge par Tranformée de Fourier ..... - 65 -

II.2.3. Analyse de la porosité ..... - 66 -

II.3. Etude de l'impact des paramètres de synthèse des nanosphères ..... - 68 -

II.3.1. Influence de la température de calcination ..... - 68 -

II.3.1.a. Impact sur la structure ..... - 68 -

II.3.1.b. Impact sur la perméabilité ..... - 70 -

II.3.1.c. Conclusion ..... - 71 -

II.3.2. Influence de la concentration en tensioactif ..... - 72 -

II.3.2.a. Impact sur la structure ..... - 72 -

II.3.2.b. Impact sur la perméabilité ..... - 74 -

II.3.2.c. Interprétation de l'influence du tensioactif F127 ..... - 75 -

II.3.3. Influence de l'ajout de 1,3,5-trimethylbenzene..... - 76 -

II.3.3.a. Impact sur la structure ..... - 77 -

II.3.3.b. Impact sur la perméabilité ..... - 78 -

II.3.3.c. Interprétation de l'influence du 1,3,5-triméthylbenzène ..... - 80 -

II.4. Matériau fonctionnel pour l'extraction ..... - 81 -

II.4.1. Les voies de fonctionnalisation de la silice..... - 81 -

II.4.2. La fonctionnalisation par co-condensation pour le liquide poreux de type I - 82 -

II. Un liquide poreux modulable

Un des objectifs de cette étude est de maîtriser la synthèse du liquide poreux de type I sélectionné qui est jusqu'à aujourd'hui peu étudié et caractérisé. Après une caractérisation détaillée du liquide poreux ainsi que des matériaux obtenus aux différentes étapes de sa synthèse, les principaux paramètres de la synthèse sont étudiés pour comprendre leur impact sur la structure et la porosité du matériau.

II.1. Liquide poreux de Type I : une synthèse en 3 étapes

II.1.1. Liquide poreux de Type I : état de l'art

II.1.1.a. Principe de synthèse

Dans la littérature, plusieurs exemples de liquides poreux de type I sont décrits, comme ceux à base de silice [70] et plus récemment ceux à base de silicalite [75]. Dans ce travail, ceux à base de silice ont été privilégiés. Ces derniers ont été proposés par l'équipe de Zhang *et al.* [70] en 2015 en s'appuyant sur la synthèse de nanosphères de silice creuses greffées à leur surface externe par deux types d'organiques : un premier greffage d'organosilanes covalent à la silice et un greffage par liaison ionique consécutif au premier, d'un poly-éthylène glycol (PEG) modifié. Basée sur le principe de synthèse des NIMS décrit au chapitre I, cette interaction ionique confère la stabillité et la dispersion de la poudre de coquilles de silice.

II.1.1.b. Synthèse de sphères creuses

Pour obtenir le liquide poreux de type I, des sphères creuses de silice sont d'abord synthétisées. La synthèse de sphères creuses se fait généralement par templating et repose sur 3 étapes, la préparation du template organique (souvent obtenu par auto-assemblage d'un tensioactif ou encore par des billes des latex) suivie de la formation de la couronne silicée et enfin, la suppression du template. Le template permet de contrôler la forme et le volume de la cavité de la sphère creuse finale Dans la littérature, on distingue le « hard templating » et le « soft templating ». Le « hard templating » consiste à utiliser des particules pré-synthétisées comme des billes de latex [92,93]. Le « soft templating » consiste à utiliser des molécules

amphiphiles capables de s'auto-assembler pour former des gouttelettes dans une émulsion huile dans eau, ou des micelles qui peuvent être sphériques ou cylindriques. C'est cette deuxième voie qui a été choisie par Zhang *et al.* [70] et dans ce travail, en exploitant le copolymère-tribloc F127 connu pour s'auto-arranger en micelles cœur-couronne sphériques ou cylindriques. Les tensioactifs copolymères triblocs ou pluronics sont formés de deux blocs hydrophyles (oxyde de poly(éthylène) noté PEO) et d'un bloc hydrophobe (oxyde de poly(propylène) noté PPO) de poids moléculaires variables. Le tensioactif F127 utilisé dans cette étude présente la structure : PEO_{99}-PPO_{65}-PEO_{99} (Figure *II-1*).

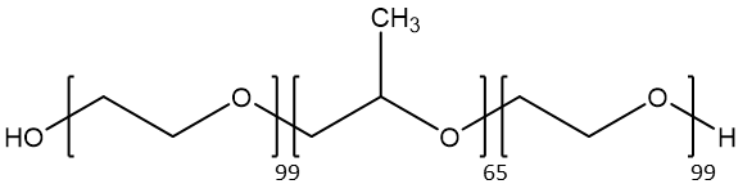


Figure II-1 : Formule chimique du F127

En solution aqueuse, les parties hydrophobes PPO se rassemblent et forment le cœur des micelles, tandis que les parties hydrophiles PEO forment une couronne hydratée autour des PPO (Figure *II-2*).

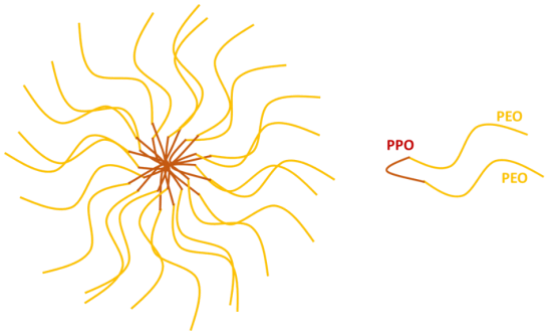


Figure II-2 : Organisation d'une micelle de tensioactif en solution aqueuse

Les micelles de tensio-actifs sont également capables de s'organiser entre elles pour former des réseaux organisés à plus grande échelle. Cette propriété est notamment très utilisée pour la synthèse de matériaux mésoporeux comme les silices MCM41 ou les SBA15 [94–96].

II.1.1.c. Synthèse de la silice par voie sol-gel

Dans la méthode de synthèse d'un liquide poreux de type I proposée par Zhang *et al.* [70], la silice est utilisée pour figer la structure des micelles, qui une fois retirées forment les

cavités du liquide poreux. Des sphères de silice sont formées par voie sol-gel autour des micelles de tensioactifs décrites dans la partie précédente.

Le procédé sol-gel ou solution-gélification est une voie de synthèse et de mise en forme des matériaux céramiques basée sur une polymérisation en solution. Les alkoxydes, de forme $M(OR)_x$, font partie des précurseurs les plus utilisés, où M est un métal et R un groupement alkyl tel que C_nH_{2n+1}. Les nanosphères synthétisées dans ce travail étant en silice, c'est le cas du silicium qui est ici ciblé. Les précurseurs usuels sont le tétraéthoxysilane (TEOS) et le tétraméthoxysilane (TMOS) qui sera utilisé dans cette étude. Dans ce composé, les groupements alkyls correspondent aux groupements méthyls ($-CH_3$).

Les mécanismes mis en jeu dans la voie sol-gel sont décrits en détails dans l'ouvrage Brinker et Scherer [43]. Seules les grandes étapes des mécanismes mis en jeu pour les alkoxydes de silicium seront détaillées ici. La synthèse sol-gel se fait en deux temps, l'hydrolyse puis la condensation. Lors de l'hydrolyse (1), des groupements hydroxyles sont formés autour du cation métallique, ici le silicium.

$$\mathbf{Si(OCH_3)_4 + 2H_2O \rightarrow Si(OCH_3)_2(OH)_2 + 2CH_3OH} \qquad \mathbf{(1)}$$

Après une substitution nucléophile sur l'atome de silicium avec transfert de proton, un groupement alcool est éliminé sous la forme d'un alcool. Ainsi, le précurseur est plus réactif à la réaction suivante dite de condensation.

Après hydrolyse totale ou partielle des alkoxydes, ces derniers réagissent entre eux via des substitutions nucléophiles et font ainsi croitre les chaines par des ponts siloxanes (Si-O-Si), c'est l'étape de condensation (2).

$$\mathbf{SiO^- + Si(OH)_4 \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + OH^-} \qquad \mathbf{(2)}$$

On appelle voie sol-gel cette méthode de fabrication de silice, car elle permet en fonction du temps de former une suspension colloïdale de précurseurs de silice, qui par polycondensations successives vont donner lieu à un gel de silice.

II.1.2. Synthèse et techniques de caractérisation

II.1.2.a. Synthèse du liquide poreux

Cette première partie présente le principe de synthèse d'un liquide poreux (noté LP), inspiré du travail de Zhang *et al.* [70]. Le détail du protocole de synthèse est présenté en Annexe 1. Comme indiqué précédemment, ce dernier est constitué de trois étapes :

- La première étape consiste à former des sphères de silice et à les rendre creuses par le protocole illustré sur la Figure *II-3*.

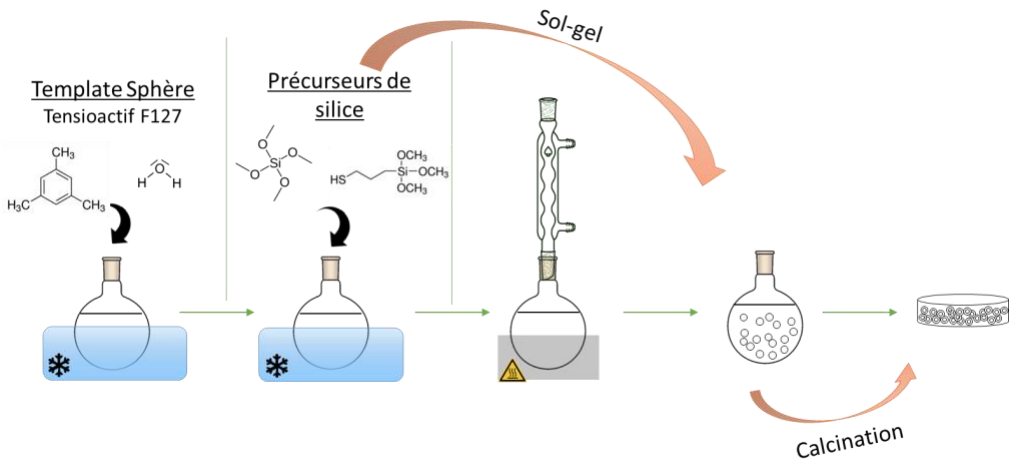


Figure II-3: Illustration des étapes de synthèse des nanosphères de silice

Le tensioactif F127 est mis en solution aqueuse en présence d'une substance huileuse, le 1,3,5-trimethylbenzene. Après homogénéisation de ce mélange pour former des micelles, un précurseur de silice est ajouté. Le précurseur utilisé ici est le TMOS. Un co-précurseur fonctionnalisé par un groupement thiol est également ajouté, le 3-mercaptopropyl triMOS. Le mélange est agité à froid pendant 24 heures suivi de 24 heures à 100 °C. Le procédé sol-gel permet la synthèse d'une coque de silice autour du cœur hydrophobe des micelles de F127 qui interpénètre les branches hydrophiles du tensioactif. Afin d'obtenir des sphères creuses, les coquilles de silices remplies de F127 et de TMB sont ensuite calcinées pendant 10 heures à 550°C. Les nanocoquilles creuses de silice obtenues à cette étape sont notées **nSC,** pour nanoSphères Creuses, dans la suite de ce travail.

Il est intéressant de noter ici que ni l'ajout du TMB ni celui du co-précurseur fonctionnalisé ne sont justifiés dans l'article de Zhang *et al.* [70]. Le TMB est connu pour être utilisé comme agent gonflant de micelles tensioactives [97,98]. On peut donc suggérer que l'objectif était de former de grandes coquilles de silice. Quant au co-précurseur fonctionnalisé par un thiol, il est difficile de comprendre son rôle puisque ce groupement fonctionnel n'est pas exploité dans cette étude. Il est même aussitôt éliminé par calcination. Ainsi afin de valider ces hypothèses, le rôle des différents paramètres sera étudié dans la suite de ce travail.

- La seconde étape du procédé de synthèse consiste en un greffage covalent d'organosilanes. Les coquilles sont mises en solution dans une solution aqueuse à pH 8 et placées sous sonication pendant 10 minutes. L'organosilane est ensuite ajouté à cette solution

sous agitation vigoureuse. Après 24 heures de mélange, les coquilles sont rincées par centrifugation, trois fois à l'eau puis trois fois à l'éthanol. Enfin, la poudre blanche obtenue est séchée durant une nuit à 100°C. Les coquilles obtenues à cette étape sont notées **nSCgreffées**.

- La dernière étape permet de rendre liquide la poudre de coquilles greffées. Les coquilles nSCgreffées sont mélangées à une solution de PEG modifié diluée dans de l'eau et le mélange est chauffé par un bain d'huile à 70°C. Après 24 heures d'agitation, l'excès de PEG est retiré par 3 lavages successifs au toluène chaud. La phase aqueuse récupérée est séchée sur bain d'huile pendant 24 heures. L'échantillon restant est ensuite mélangé à de l'acétone et centrifugé. La solution surnageante est alors séchée pendant 24 heures sur bain d'huile. Le produit résultant est le liquide poreux (**LP**) : un liquide visqueux et transparent.

Toutes les étapes de cette synthèse sont schématisées/résumées sur la Figure *II-4*.

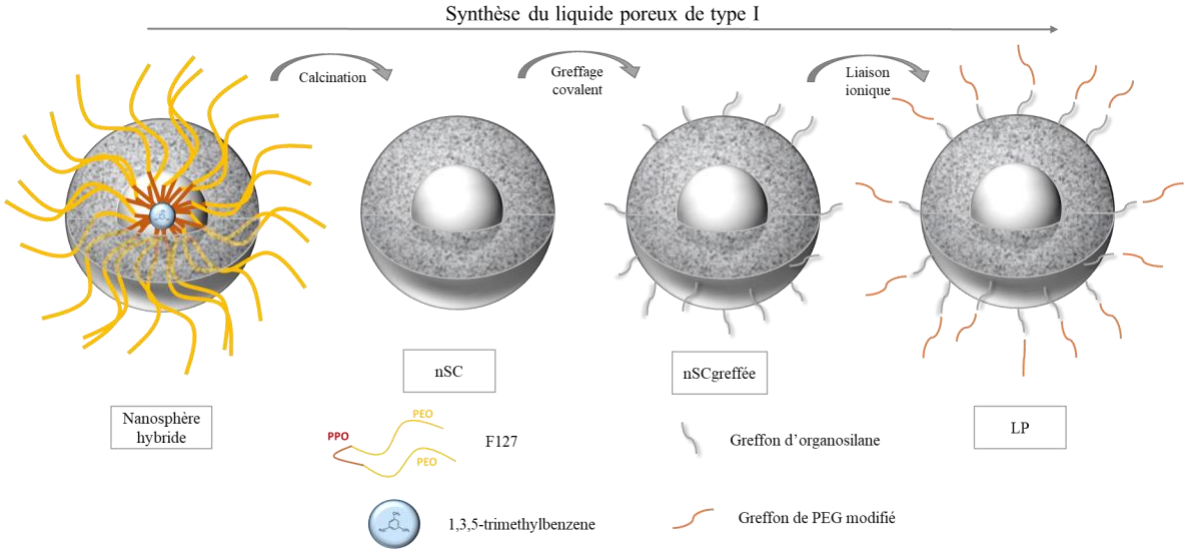


Figure II-4: Illustration de la chimie de surface des différentes étapes de synthèse du liquide poreux

II.1.2.b. Techniques de caractérisation utilisées

Les échantillons ont été observés par **Microscopie Electronique en Transmission** (MET). La microscopie électronique en transmission repose sur des interactions électrons-matière qui permettent la réalisation d'images haute résolution de l'échantillon. Le principe général du MET est présenté en Annexe 2. Dans ce travail, les images ont été faites avec un microscope électronique JEOL 1400+ à 100kV équipé d'un filament en LaB_6 et avec une caméra sCMOS JEOL Mataki Flash. Tous les échantillons ont été déposés sur des grilles de carbone pour analyse MET. Pour cela, des solutions très peu concentrées en matériau sont réalisées en mélangeant 1 mg de coquille ou 1 mg de LP à 1 mL d'éthanol. Puis une goutte de

la solution obtenue a été déposée sur une grille. Après séchage à l'air libre, l'éthanol s'évapore et le matériau dispersé peut être observé.

Les échantillons ont également été analysés par **Diffusion des Rayons X aux Petits Angles** (DXPA). Cette technique permet d'obtenir des données sur la morphologie et la structure des composés à l'échelle mésoscopique (1-100 nm). Les variations de diffusion des rayons X reposent sur des variations de densité électronique entre les différents composants de l'échantillon, celui-ci devant être composé d'objets (diffuseurs) dans une phase continue (solvant ou air). Il peut donc s'agir d'une suspension de particules dans un solvant ou bien d'une poudre de particules. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre DXPA de l'ICSM et complétées par des mesures très petits angles sur un spectromètre DXTPA à Saclay. Le détail du principe de la diffusion des rayons X est décrit en Annexe 3.

Les analyses ont été conduites à l'ICSM pour la diffusion des neutrons aux petits angles sur un instrument avec un banc Xenocs avec une anode au molybdène comme source de rayons X qui délivre un faisceau monochromatique de haute énergie (longueur d'onde $\boldsymbol{\lambda}$=0,71Å). Le détecteur est localisé à 760 mm de l'échantillon, permettant d'obtenir une game de Q allant de 2.10^{-2} à 2 $Å^{-1}$ sur le détecteur (ImagePlate MAR345). Les poudres ont été mesurées 600 secondes et les liquides 3600 secondes. Le traitement des données a été fait avec le logiciel Fit2D.

Les analyses de diffusion des neutrons aux très petits angles ont été faites à Saclay sur la plateforme du laboratoire SWAXS. La source de rayons X (8keV Genix de chez Xenocs) produit un faisceau collimaté de 0,8.0,8 mm sur l'échantillon avec un flux de 108 photons/s. La distance échantillon-détecteur a été fixée à 114 cm, permettant d'obtenir une gamme de Q allant de 8.10^{-3} à 0,3 Å-1 sur le détecteur (Dectris Pilatus 200K). Les temps d'acquisition étaient de 3600 secondes pour chaque échantillon. Le traitement des données a été fait avec le logiciel PYSAXS27.

Une **Analyse ThermoGravimétrique (ATG)** des matériaux a aussi été effectuée. En suivant l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une augmentation en température, les courbes ATG permettent d'évaluer sa composition.

Les échantillons de cette thèse ont été analysés avec un appareil Mettler Toledo TG équipé du logiciel STARe Software V 13.00 dans des creusets en alumine de 70 et 150 µL avec approximativement 50 mg de matériau sous air. La perte de masse a été mesurée entre 25 et

1000°C selon une rampe de 5°C par minute pour les poudres et 2°C par minute pour les liquides. Le creuset est ensuite refroidi sous flux d'air à une vitesse de 30°C par minute.

Les matériaux ont également été caractérisés par **spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier** (IRTF) afin d'identifier les principales fonctions chimiques des échantillons. Un rayonnement infrarouge moyen, entre 4000 et 400 cm^{-1}, est appliqué pour mettre en rotation/vibration les liaisons des molécules à des fréquences spécifiques. Le principe de la technique est détaillé en Annexe 4.
Les mesures ont été faites sur un spectromètre Bruker Equinox 55 en mode ATR (Attenuated Totale Reflectance). Ce mode exploite le phénomène réflexion totale du faisceau à l'interface entre deux milieux à indice optiques différents (échantillon et cristal ATR). Une petite quantité de poudre ou de liquide a été déposée de façon homogène sur le cristal ATR. Chaque mesure a été répétée 4 fois avec une résolution de 4 cm^{-1}. Avant chaque mesure, une acquisition du bruit de fond est faite pour soustraire les signaux parasites. Tous les spectres obtenus ont été traités sur le logiciel Spectrum.

Afin d'évaluer la perméabilité des matériaux, des analyses de sorption ont été menées. Dans un premier temps, des mesures de **sorption d'azote** ont été effectuées. Le but de cette analyse est de déterminer la surface spécifique développée par un matériau afin d'en déduire des informations telles que le type et le volume de la porosité présente. Lors de l'analyse, de l'azote est progressivement introduit, à la température de l'azote liquide (77K), dans la cellule échantillon à analyser. Celle-ci a préalablement été mise sous vide. Le gaz est introduit par palier, avec des temps d'équilibre, afin de le laisser s'adsorber progressivement à la surface du matériau. Ainsi, la quantité de gaz adsorbée à la surface du matériau est déterminée en connaissant la quantité de gaz introduite et en mesurant les pressions relatives aux équilibres (P/P_0). Une fois les isothermes obtenus, les surfaces spécifiques et volumes poreux sont quantifiés via les méthodes Brunauer-Emett-Teller (BET) et Barett-Joyner-Halenda (BJH). L'ensemble de la technique et des calculs est détaillé en Annexe 5.
Les mesures ont été faites avec un appareil Micromeritics ASAP-2020 équipé du logiciel ASAP-2020 v3.03.. Les échantillons ont été dégazés sous vide à 80°C pendant 48 heures. Pour chaque échantillon, des analyses de microporosité ont été faites en mesurant la pression relative sur 116 points (77 en adsorption et 39 en désorption) notamment aux faibles pressions relatives (entre 5.10^{-7} et 1.10^{-3}).

II.2. Caractérisation d'un matériau original

II.2.1. Etude morphologique

II.2.1.a. Microscopie en Transmission

Une analyse par Microscopie en Transmission a permis de contrôler la synthèse à chaque étape et de vérifier l'aspect sphérique des nanosphères. Les sphères ont été mesurées à l'aide du logiciel ImageJ, en considérant une population de 50 sphères pour chaque mesure.

La Figure *II-5* montre des micrographies des sphères à chaque étape de la synthèse. En rouge, les sphères après calcination (nSC), apparaissent agglomérées et de taille homogène. La taille moyenne est de 30,5 nm. En noir, une micrographie des sphères greffées est présentée (nSCgreffées). Les sphères sont toujours agglomérées et homogènes en taille. Le greffon organosilane n'est pas visible. Enfin, en bleu, le liquide poreux est analysé par microscopie. Tout comme pour les poudres, une goutte de liquide poreux a été mélangée à de l'éthanol et déposée sur une grille MET. Les sphères sont dans ce cas, bien séparées et non agglomérées avec un espace minimum entre les sphères de 3 à 4 nm. Ce vide entre les coquilles peut être attribué à la couronne organique qui a été greffée (les organiques n'étant pas visible en microscopie électronique). Celle-ci permet de conserver les sphères à une certaine distance les unes des autres et évite l'effet d'agrégation.

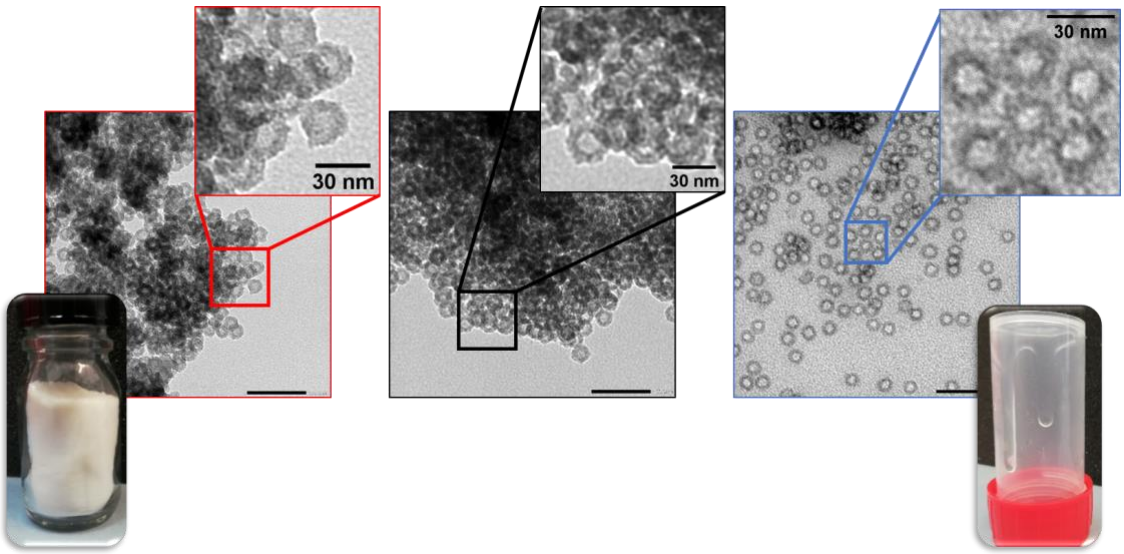


Figure II-5: Photographies et images MET de a) nSC b) nSCgreffées c) LP. Barre de 100nm

II.2.1.b. Diffusion des Rayons X aux petits angles

Afin de compléter l'analyse morphologique par MET, la diffusion de rayons X aux petits angles a été effectuée. Cette technique permet de valider les informations morphologiques sur un volume d'échantillon plus représentatif de la population totale. La Figure *II-6* présente les spectres d'intensité diffusée (en cm^{-1}) du matériau aux différentes étapes de synthèse en fonction de l'angle Q (en $Å^{-1}$) .

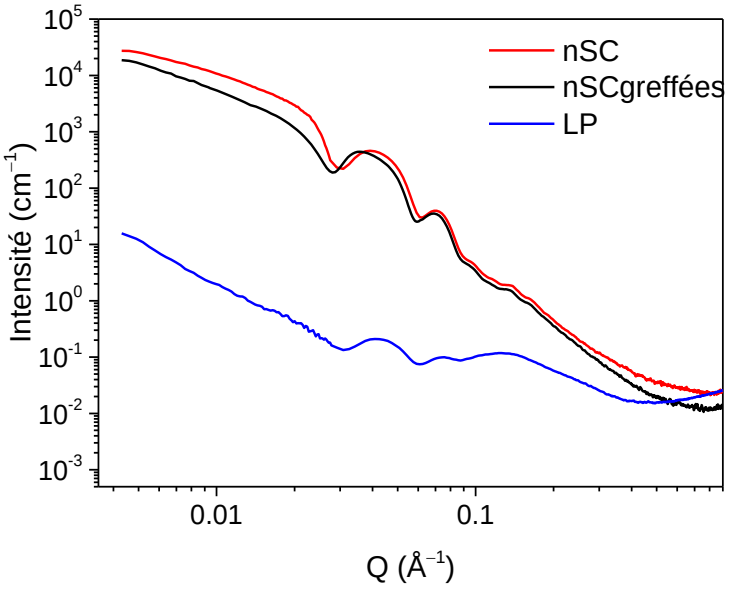


Figure II-6: Spectres DXPA des nSC, nSCgreffées et LP

Les spectres mesurés sur les trois échantillons nSC, nSCgreffées et LP montrent deux domaines de diffusion. Un premier entre 0,004 $Å^{-1}$ et 0,03 $Å^{-1}$ présentant une remontée en Q^{-4} vers les petits angles et un second entre 0,03 $Å^{-1}$ et 0,9 $Å^{-1}$ présentant des oscillations. Ces oscillations bien marquées sont caractéristiques de la forme sphérique des coquilles formées et confirment que ces dernières sont monodisperses.

Pour nSC et nSCgreffées, les spectres sont très proches. Seule la première oscillation semble être décalée vers les grands angles pour les sphères greffées, ce qui semble indiquer des tailles de sphères plus grandes. Le signal du liquide poreux est beaucoup moins intense du fait de la faible fraction volumique de sphères dans l'échantillon à cause de la forte fraction volumique de groupements organiques.

Afin de confirmer ces premières interprétations qualitatives et de valider les mesures de tailles faites en MET, un ajustement des données DXPA a été effectué. La méthodologie suivante a été appliquée. Les sphères calcinées ont été ajustées avec des paramètres en accord

avec les images MET pour les tailles de cœurs et de coquilles et avec les analyses de sorption pour calculer les densités de longueur de diffusion. L'ajustement des nSC a par la suite été pris comme point de départ pour ajuster les nSCgreffées toujours en accord avec les résultats des analyses expérimentales. Le LP est ajusté suivant la même logique.

Les données ont été modélisées à l'aide d'un facteur de forme de type « core-shell sphere » pour simuler les oscillations et d'un facteur de structure « sticky hard sphere » afin de reproduire la remontée d'intensité aux petits angles. Les courbes expérimentales et calculées sont présentées à la Figure *II-7* et les paramètres des ajustements sont regroupés dans le Tableau *II-1*.

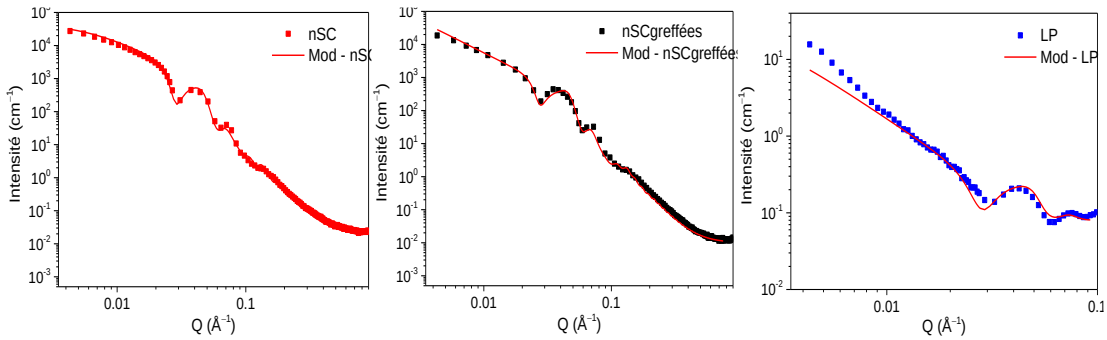


Figure II-7: Spectres DXPA, expérimental et ajustement, des sphères creuses nSC (a), greffées nSCgreffées (b), et du liquide poreux LP (c) selon les paramètres décrits dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Paramètres d'ajustement utilisés pour nSC, nSCgreffées et LP (dld 10^{10}cm^{-2} ; tailles Å)

Échantillon	Facteur de forme « Core-Shell Sphere »								
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur$_1$	dld couronne$_1$	épaisseur$_2$	dld couronne$_2$
nSC	0,02	1	68	0	0	65	18	/	/
nSCgreffées	0,01	1	68	0	10	65	18	/	/
LP	0,08	0,001	67	0	9	60	18	10	10

Échantillon	Polydispersité			Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E$_1$	PD E$_2$	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC	0,05	0,25	/	0,12	0,09	0,16
nSCgreffées	0,12	0,2	/	0,12	0,09	0,1
LP	0,12	0	0	0,07	0	0,092

Un ajustement satisfaisant a été obtenu pour les sphères calcinées (nSC) pour une taille de 68 Å pour le rayon du cœur et de 65 Å pour l'épaisseur de la couronne de silice. Une valeur de polydispersité (PD) a été ajustée pour ces deux tailles afin d'atténuer les oscillations. Sachant qu'une silice a une densité de longueur de diffusion de 19,5.10^{-6} Å^{-2} et que la coquille de silice

présente une porosité d'environ 5% (estimation faite à partir du volume microporeux déterminé par sorption d'azote, calcul en Annexe 6), une densité de longueur de diffusion de $18{,}0.10^{-5}$ Å^{-2} a été choisie comme paramètre initial. Enfin, l'ajustement des données a permis d'estimer la fraction volumique de coquilles, ainsi que et le taux de collage (collage) et le taux de perturbation (perturb) du facteur de structure qui caractérise l'interaction attractive entre les coquilles et donc leur agrégation. Les modèles et les paramètres ajustés sont détaillés en Annexe 7.

L'ajustement des coquilles greffées s'est basé sur les tailles du cœur et d'épaisseur de la coquille obtenues pour les nSC issues du même lot de synthèse. Les greffons se trouvant en surface des coquilles de silice sont modélisés par un solvant ayant une densité de longueur de diffusion de $10{,}0.10^{-6}$ Å^{-2} (cohérente avec un composé organique). Les paramètres de polydispersité et de facteur de structure ont également été ajustés et donnent des résultats similaires à ceux obtenus pour les coquilles avant greffage.

L'ajustement du liquide poreux a été plus délicat. L'ajustement DXPA a donc été réalisé sur une échelle de Q restreinte : de 0,04 à 0,10 Å^{-1}. En effet, le signal se trouvant entre 0,1 et 1 Å^{-1} n'ayant pu être modélisé faute de modèles appropriés. Les coquilles de ce liquide poreux étant issues d'un lot de synthèse différent, les tailles du cœur et de la couronne de silice ont été légèrement réajustées par rapport aux valeurs des deux autres échantillons, un rayon de cœur de 67 Å a été obtenu pour une épaisseur de silice de 60 Å. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures faites sur les micrographies MET.

La densité de silice des coquilles dans le liquide poreux a été maintenue à $18{,}0.10^{-6}$ Å^{-2}, le greffage d'organosilanes a été modélisé par une couronne de 1 nm de longueur de diffusion de $10{,}0.10^{-6}$ Å^{-2}. Les PEG liés ioniquement aux organosilanes ont été modélisés par un solvant de densité de longueur de diffusion ajustée à $9{,}0.10^{-6}$ Å^{-2}.

II.2.2. Analyse chimique

Pour compléter l'étude morphologique du matériau à chacune des étapes de sa synthèse, la composition chimique des matériaux a été analysée par une analyse thermogravimétrique afin d'évaluer la composition des matériaux, puis par une analyse infrarouge par transformée de Fourier pour identifier les liaisons chimiques de la silice et des différents greffons. La Figure *II-8* représente schématiquement la chimie de surface des nanosphères de silice liquides afin de faciliter la compréhension des résultats présentés dans cette partie.

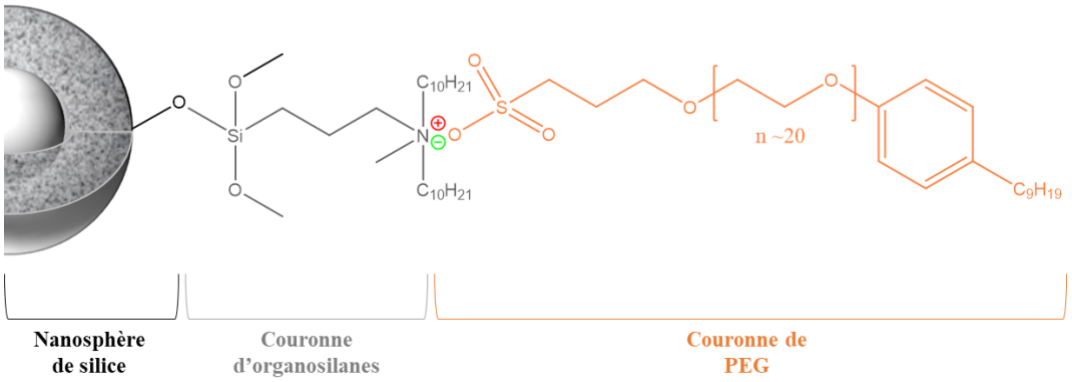
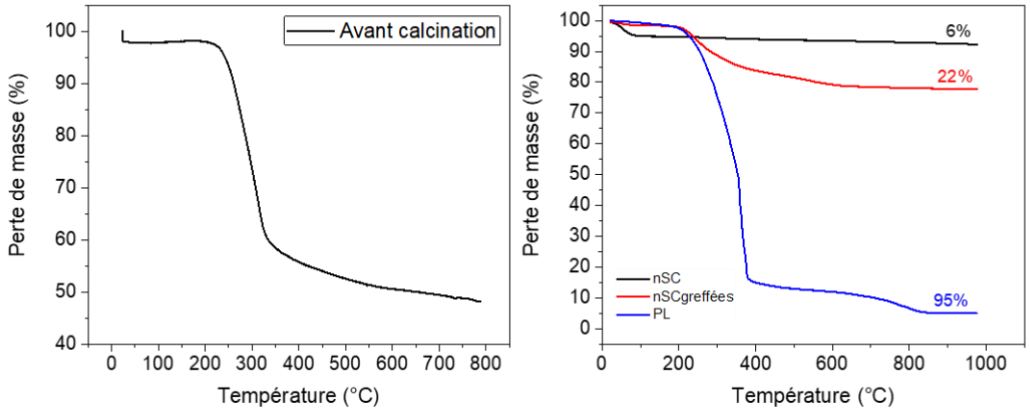


Figure II-8 : Chimie de surface d'une nanosphère de silice dans un liquide poreux (dessin pas à l'échelle)

II.2.2.a. Analyse thermogravimétrique

La Figure *II-9* montre la perte de masse du matériau avant et après calcination, ainsi qu'après les deux étapes de greffage.



a) **b)**

Figure II-9: Courbes ATG a) des coquilles avant calcination et b) des nSC, nSCgreffées et LP

Avant calcination, une perte de masse observée jusqu'à 100°C est attribuée à la perte des solvants issus de la synthèse et à de l'eau. Ensuite, entre 100 et 350°C une perte de masse plus importante a lieu, due à la dégradation des organiques F127 et 1,3,5-trimethylbenzene. Il peut donc être estimé que le matériau avant calcination est constitué de 50%$_m$ de coquilles de silice inorganique, les résidus organiques de synthèse représentent donc la moitié de la masse initiale de matériau.

Après calcination du matériau, la perte de masse globale est beaucoup plus faible. De l'ordre de 6%$_m$, elle est attribuée à l'eau résiduelle physisorbée dans le matériau dans les

conditions d'humidité relative ambiante. Les coquilles greffées par l'organosilane perdent une masse totale de 22%m. Avant 250°C, aucune perte de masse n'est visible. Autour de 400°C, une grande perte de masse attribuée à la dégradation des greffons organiques d'organosilane est présente.

Pour le liquide poreux, on n'observe pas de grosse perte de masse durant la montée en température jusqu'à 210°C, ce qui semblerait indiquer que le liquide poreux ne contient pas ou peu de solvants résiduels. A partir de 210°C, la décomposition du liquide poreux a lieu avec une grande perte de masse jusqu'à 390°C, puis une perte de masse plus modérée jusqu'à plus de 600°C. Ces dernières sont dues à la pyrolyse des groupes organosilanes et PEG [70]. À la fin de la montée en température, l'échantillon ne contient plus que des coquilles de silice inorganique représentant 5%m du liquide poreux initial.

II.2.2.b. InfraRouge par Tranformée de Fourier

Une analyse infrarouge a été effectuée en transmission (module ATR) afin de compléter l'analyse chimique. La Figure *II-10* présente les spectres du matériau à chaque étape.

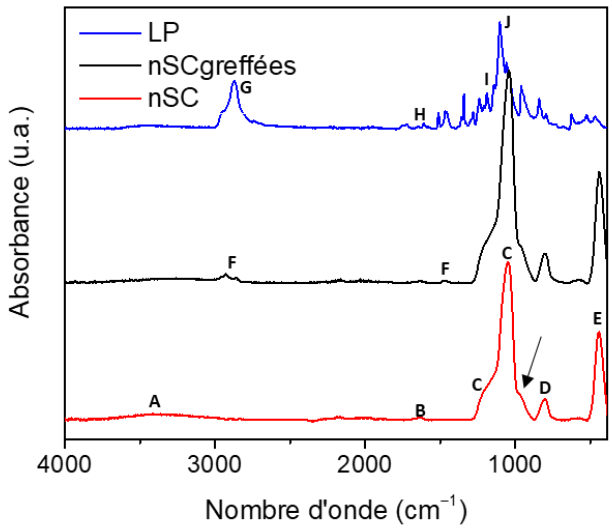


Figure II-10: Spectres Infrarouge des échantillons nSC, nSCgreffées et PL

La large et faible bande observée à 3400 cm^{-1} (A) pour l'échantillon nSC est attribuée aux liaisons hydroxy Si-OH de la silice amorphe, présentes à la surface des coquilles. Cette dernière suggère la présence d'eau liée car à 3400 cm^{-1} (A) la bande de vibration d'élongation de la molécule d'eau H_2O apparait et à 1600 cm^{-1} (B) celle associée à l'élongation de la liaison OH de la molécule d'eau [99].

La forte bande à 1050 cm^{-1} (C) associée à l'épaulement à 1170 cm^{-1} (C) est caractéristique des modes TO (Transverse Optic) et LO (Longitudinal Optic) des vibrations d'élongations asymétriques de la liaison Si-O-Si de la silice amorphe [100]. La bande à 800 cm^{-1} (D) peut être attribuée aux vibrations d'élongations symétriques de Si-O-Si, tandis que la bande à 480 cm^{-1} (E) est associée aux vibrations de déformation de O-Si-O. Ces trois bandes, visibles sur l'ensemble des échantillons solides (coquilles après calcination (nSC) et coquilles greffées avec des organosilanes (nSCgreffées)), confirment donc la formation d'un réseau de silice.

L'épaulement à 956 cm^{-1} (flèche) est, quant à lui, caractéristique de groupements possédant des oxygènes non pontants comme les silanols, il s'agit de la vibration d'élongation de la liaison Si-O [101].

D'après la littérature [70], les bandes caractéristiques du greffon organosilane (OS) sont les bandes de vibrations d'élongation et de déformation de la liaison -CH_2- à 2920, 2840 et 1470 cm^{-1} (F). Ces dernières se retrouvant sur le spectre des coquilles greffées formées, l'infrarouge permet de vérifier l'efficacité du greffage des organosilanes. Par ailleurs, il peut être observé que la bande de la liaison Si-O-Si à 1050 cm^{-1} (C) s'intensifie après le greffage. En effet, le ratio entre l'intensité du signal de la liaison Si-OH et celle de la liaison Si-O-Si diminue de 6,3% pour les coquilles à 2,7% après greffage. Les Si-OH de surface de la silice ont donc réagit avec les Si-O-C des OS. Cette information permet alors de confirmer qu'une liaison chimique été formée entre les coquilles de silice et les groupements OS.

Les mesures IR du liquide poreux permettent également de confirmer la présence des PEG greffés à la dernière étape. De nouvelles bandes caractéristiques des composés aliphatiques à 2870 cm^{-1} (G), des phenyls à 1650 cm^{-1} (H), des sulfonates à 1200 cm^{-1} (I) et des éthers à 1100 cm^{-1} (J) sont identifiées [70]. Dans ce cas, les bandes de la silice sont très faibles, indiquant comme démontré par ATG précédemment, que la proportion de silice est très faible dans le matériau par rapport au PEG.

Ainsi, l'analyse infrarouge du matériau apparait comme un bon outil pour confirmer l'efficacité de la synthèse de la silice et des différentes étapes de greffage.

II.2.3. Analyse de la porosité

Pour compléter les analyses structurales et chimiques, la porosité du matériau a été analysée par sorption d'azote.

Les résultats de la sorption d'azote sont présentés en Figure *II-11*. Le liquide poreux n'a pas pu être analysé par sorption d'azote car celle-ci se fait à la température de l'azote liquide (77K), température qui dégrade le matériau car les liaisons chimiques et ioniques sont endommagées.

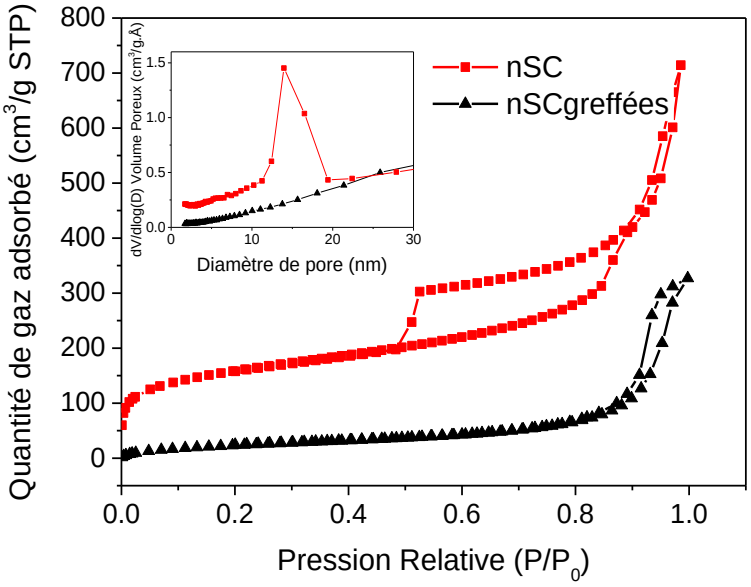


Figure II-11: Isothermes de sorption d'azote des nSC et nSCgreffées

Selon la classification IUPAC [59], l'isotherme des nanosphères de silice est une isotherme de type IV, indiquant que le matériau présente à la fois des micro et des mésopores [59,102–104]. Deux boucles d'hystérèses sont présentes sur l'isotherme : une première entre 0,5 et 0,9 P/P_0 de type H1 représentant la sorption d'azote dans les mésopores (cœur des sphères) ; et une seconde entre 0,9 et 1 P/P_0, assimilable à la condensation capillaire des molécules d'azote entre les agrégats de nanosphères [105].

L'encart au sein de la Figure *II-11* montre la distribution en taille des mésopores issue de la branche de désorption de l'hystérèse. Cette distribution confirme que les cœurs des sphères ont un diamètre moyen de 150 Å correspondant à la taille obtenue par MET et DXPA.

Après le greffage des organosilanes, la première boucle d'hystérèse disparait, indiquant que le cœur des sphères n'est plus accessible et induisant la disparition du pic des mésopores dans le graphique de distribution en taille.

Des données de volumes poreux et de surface spécifique issus des isothermes ont été conduits et sont présentés dans le Tableau *II-2*. La surface spécifique BET a été estimée pour ces deux échantillons. Elle diminue de 492,0 m^2/g pour les sphères calcinées à 104,0 m^2/g une

fois les sphères greffées. Cette importante perte est due à la perte d'accès aux cœurs. La microporosité semble aussi affectée : le volume microporeux diminue de 0,09 à 0 cm^3/g. La coque de silice n'est plus perméable à l'azote, la microporosité menant à la cavité semble bouchée par le greffage des organosilanes. Le volume de mésopores représente les pores des sphères assimilés à des mésopores, les multicouches externes et les espaces interparticulaires.

Tableau II-2 : Paramètres issus de la sorption d'azote

Température (°C)	nSC	nSCgreffées
S_{BET} (m^2/g STP)	492,0	104,0
$V_{\mu poreux}$ (cm^3/g)	0,09	0
$V_{mésoporeux}$ (cm^3/g)	0,32	0

II.3. Etude de l'impact des paramètres de synthèse des nanosphères

L'exploitation de la cavité étant l'intérêt principal de ce type de matériau, une étude complète a été conduite afin d'améliorer l'accessibilité du cœur des sphères. Plusieurs paramètres de synthèse soupçonnés de modifier la structure des sphères ou leur perméabilité sont étudiés dans cette partie. L'influence de la température de calcination, de la quantité de tensioactif et de la quantité d'agent gonflant ont été évaluées afin de définir leur(s) effet(s) sur la morphologie et l'accessibilité des sphères afin d'obtenir un liquide poreux modulable et adapté à ses applications potentielles.

II.3.1. Influence de la température de calcination

Dans un premier temps, l'étude évalue l'influence de la température de calcination sur la structure des sphères et sur l'accessibilité de leurs cavités.

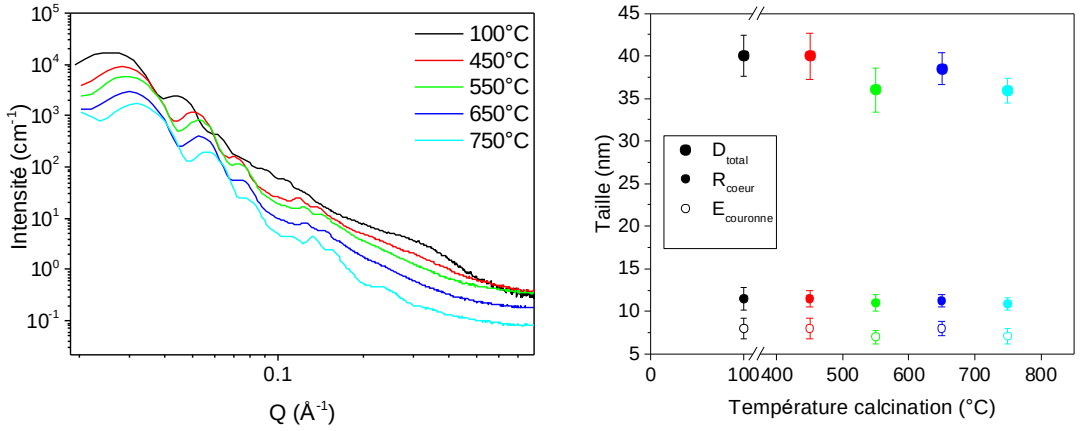
II.3.1.a. Impact sur la structure

Dans la littérature [70], le traitement thermique de calcination est classiquement effectué à 550°C. L'étude thermogravimétrique faite précédemment ayant permis de conclure que les organiques résiduels disparaissaient après 400°C, quatre températures entre 450 et 750°C ont été choisies pour étudier l'influence de ce paramètre. Chaque échantillon calciné est comparé à un échantillon séché à 100°C et à un non calciné.

La Figure *II-12*a montre les spectres DXPA des poudres de sphères calcinées aux différentes températures. Les spectres DXPA présentent des oscillations, comparables à celles observées en Figure *II-6*, typiques de sphères de taille monodisperse. Ces oscillations sont décalées vers les grands Q lorsque la température de calcination augmente, ce qui indique que la taille des sphères diminue.

Les tailles issues des ajustements des mesures DXPA et des mesures faites sur les micrographies MET sont présentées en Figure *II-12*b et dans le Tableau *II-3*. Les deux techniques donnent des valeurs cohérentes et proches même s'il semble que les mesures MET tendent à légèrement surestimer les tailles.

Il apparait que le diamètre total des sphères diminue avec la calcination : une diminution du diamètre du cœur mais aussi de l'épaisseur de la coque sont observées. Cette réduction de taille est de l'ordre de 10% entre les sphères séchées à 100°C et celles calcinées à 750°C.



a) **b)**

Figure II-12: a) Spectres DXPA des poudres de nSC après calcination à différentes températures ; b) tailles correspondantes des cœurs, épaisseurs et totales mesurées sur clichés MET

Une analyse de sorption d'azote a été réalisée sur ces échantillons afin de vérifier le maintien de l'accès aux cavités.

Tableau II-3 : Paramètres de fits utilisés pour les différentes températures de calcination (dld $10^{10}cm^{-2}$; taille Å)

Température (°C)	Facteur de forme « Core-Shell Sphere »								
	bruit de fond	échelle	rayon	dld	coeur	dld	solvant	épaisseur	dld couronne
100	0,01	0,25	123	0		0		75	18
450	0,05	0,6	110	0		0		70	18
550	0,08	0,7	103	0		0		65	18
650	0,08	0,7	103	0		0		65	18
750	0,09	0,7	98	0		0		60	18

Température (°C)	Polydispersité		Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E_1	Fraction Vol	Perturb	Collage
100	0,07	0,3	0,2	0,05	0,2
450	0,05	0,2	0,2	0,05	0,2
550	0,05	0,2	0,2	0,05	0,2
650	0,05	0,2	0,2	0,05	0,2
750	0,05	0,15	0,2	0,05	0,2

II.3.1.b. Impact sur la perméabilité

Les isothermes de sorption d'azote sont présentées en Figure *II-13*. Qualitativement, il apparait que le volume total de pores (soit le volume de la porosité du matériau et des espaces interparticulaires et entre les agrégats) diminue. De la même façon, les volumes méso et microporeux diminuent. Par ailleurs, la boucle d'hystérèse diminue jusqu'à disparaître quand la température de la calcination augmente, indiquant que la cavité n'est plus accessible.

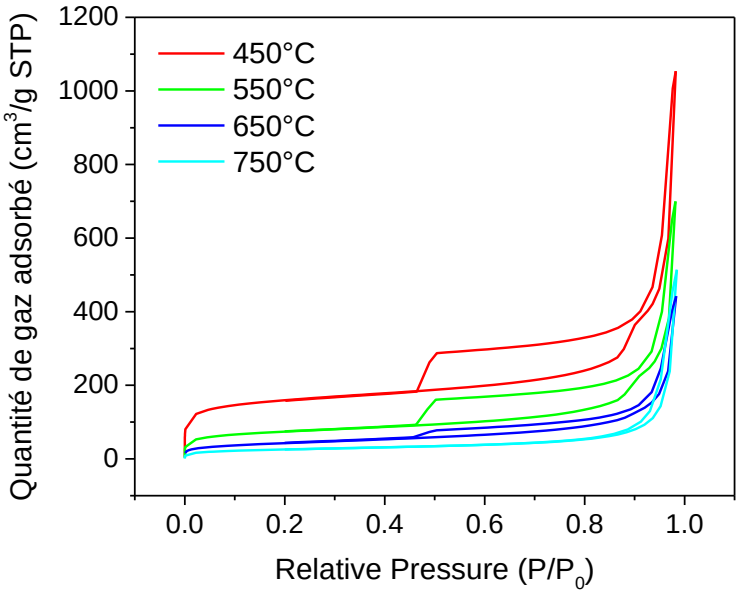


Figure II-13 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différentes températures de calcination

Les calculs présentés dans le Tableau *II-4* montrent que la surface BET passe de 582,4 cm^2/g à 89,5 cm^2/g pour des calcinations de 450°C à 750°C et le volume de pores (micro et méso) diminue lorsque la température augmente. De plus, les valeurs des volumes micro et mésoporeux diminuent. Le volume microporeux passe de 0,14 cm^3/g à 0,01 cm^3/g ce qui confirme la densification de la silice avec la température.

Tableau II-4 : Surface BET, volume microporeux et volume de mésopores du matériau obtenus après calculs via les isothermes de sorption d'azote pour les différentes températures de calcination

Température (°C)	**450**	**550**	**650**	**750**
S_{BET} (m^2/g STP)	582,4	268,0	149,6	89,5
$V_{\mu poreux}$ (cm^3/g)	0,14	0,05	0,02	0,01
$V_{mésoporeux}$ (cm^3/g)	0,42	0,29	0,19	0,11

Ces résultats montrent que le réseau de silice se contracte aux plus hautes températures, les chemins microporeux ne sont plus interconnectés et l'accès aux cavités est perdu.

II.3.1.c. Conclusion

Cette étude montre que la température de calcination affecte la taille du cœur et de la couronne de silice en densifiant le matériau, rendant ainsi les cavités inaccessibles à l'azote. Afin de maximiser l'accès aux cavités il faut viser une grande microporosité. L'analyse thermogravimétrique ayant montré que les résidus organiques de synthèse disparaissent à

400°C ; la température optimale de calcination des sphères pour obtenir une porosité et un accès aux cavités maximisés est donc de 450°C.

II.3.2. Influence de la concentration en tensioactif

Dans un second temps, l'étude de l'influence des paramètres s'est portée sur l'impact de la concentration en tensioactifs dans la synthèse des sphères de silice. Selon leur diagramme de phase, les tensioactifs peuvent s'auto-assembler sous forme de monomères, de micelles sphériques ou cylindriques ou de lamelles [106]. Il est donc attendu ici que ce paramètre influence la structure et la forme des sphères.

Les nanosphères utilisées ont été synthétisées avec un ratio TMB/SiO_2 fixe à 0,31 et calcinées à une température de 550°C afin de ne faire varier que le ratio F127/SiO_2.

II.3.2.a. Impact sur la structure

La Figure *II-14* montre les images MET associées aux ratios massiques de F127/SiO_2 choisis et les mesures de taille faites sur les images. Six ratios ont été testés, allant d'une quantité minimale de F127 correspondant à un ratio de 0,05 à un fort excès correspondant à un ratio de 3,1.

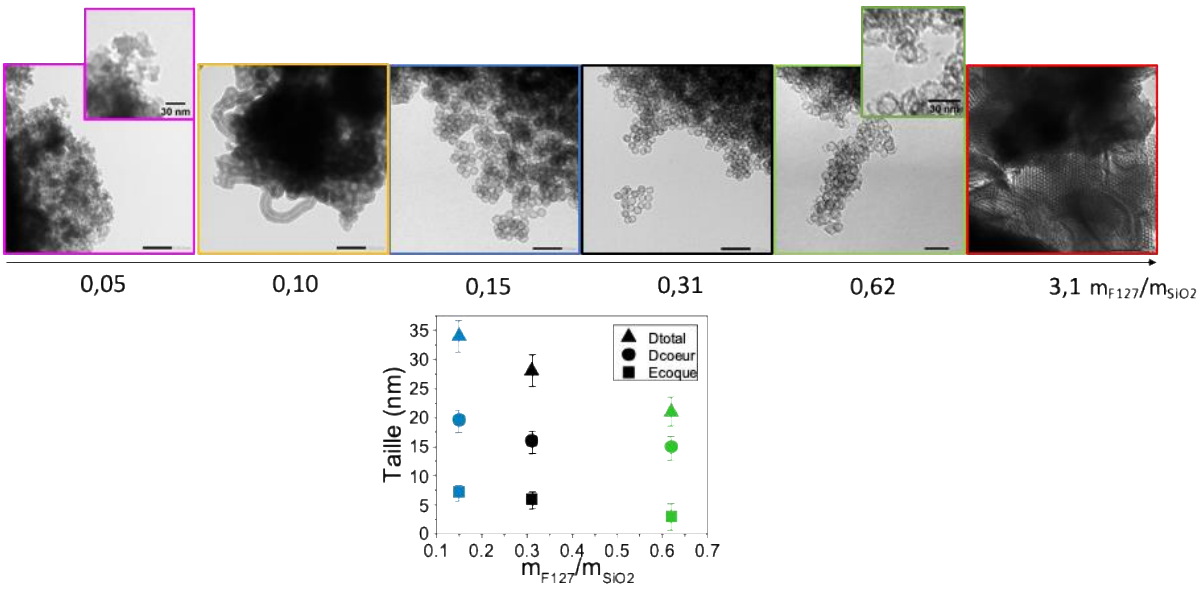


Figure II-14 : Images MET des sphères des objets synthétisés à différents ratios massiques F127/SiO_2 et la taille des sphères associées

Les micrographies montrent que des sphères creuses sont formées pour des ratios allant de 0,10 à 0,62. Avant et après ces deux ratios, aucune sphère n'est formée par la silice dans les échantillons.

Pour un ratio de 0,62, des fragments de coques cassées sont visibles. La coquille de silice semble fine et fragile. À l'inverse, à 0,10, des coquilles épaisses et des cylindres sont formés. Seuls les ratios de 0,15, 0,31 et 0,62 présentant des sphères creuses de silice exploitables ont été caractérisés plus en détail dans ce travail.

Il apparaît que la taille du cœur mais aussi de l'épaisseur de la coque sont impactées par l'ajout de tensioactif. L'épaisseur de coque est réduite de 60% pour un ratio de 0,62 tandis que le cœur est seulement réduit de 15%. La diminution de taille n'est donc pas homogène entre le cœur et la coque.

Des mesures de DXPA sont présentées en Figure *II-15*. Pour le ratio 0,31 de F127/SiO_2, les oscillations sont bien définies indiquant une grande monodispersité en taille et en forme des sphères. Pour le ratio de 0,62, les oscillations sont peu marquées indiquant que les sphères ne sont pas homogènes, comme déjà constaté sur les images MET.

Le spectre obtenu pour un ratio de 0,15 montre des oscillations moins marquées que pour 0,31, indiquant qu'à ce ratio les sphères sont moins monodisperses. Cette observation est en accord avec les observations et mesures faites par MET. Ces données n'ont pas été ajustées mais le décalage des oscillations vers les petits Q indique que les sphères sont plus grosses à 0,15 qu'aux autres ratios, ce qui confirme les mesures MET (Figure *II-14*).

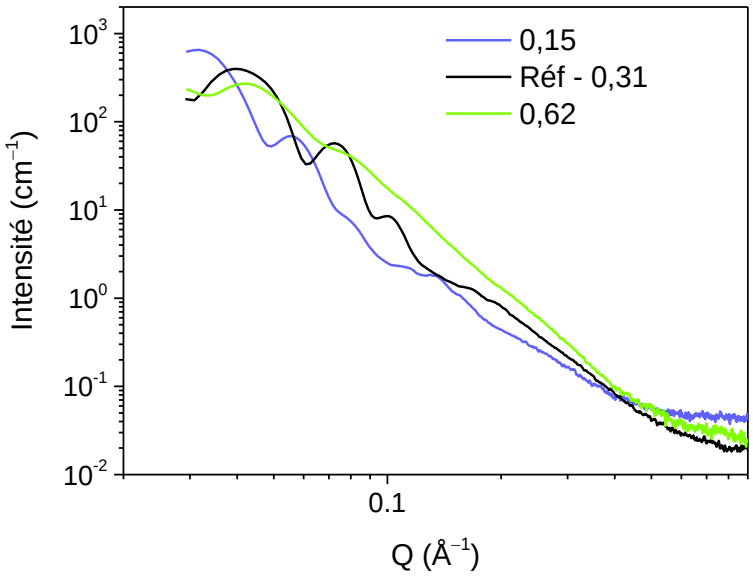


Figure II-15 : Spectres DXPA des échantillons à différents ratios massique de F127/SiO_2

En conclusion, les images MET et les données de DXPA montrent que l'ajout de tensioactif impacte considérablement la taille de la coque de silice tandis que son impact sur la taille du cœur est plus modéré. La monodispersité des sphères semble aussi affectée. Des mesures de sorption ont été réalisées pour savoir si la perméabilité des sphères est affectée par la quantité de F127.

II.3.2.b. Impact sur la perméabilité

La Figure *II-16* présente les isothermes de sorption d'azote des matériaux issus des synthèses aux différents ratios de F127.

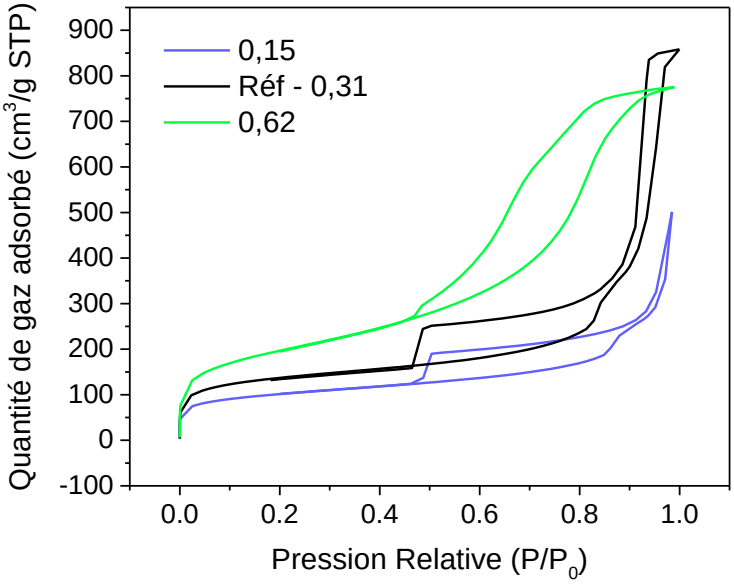


Figure II-16 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différents ratios massiques de F127/SiO_2

La forme caractéristique de l'isotherme du matériau avec deux boucles d'hystérèse a disparu pour le ratio de 0,62. Ceci est dû au fait qu'il ne s'agit pas de la même morphologie de nano-objets, car certaines sphères sont cassées ou déformées. Sur l'isotherme, le volume total de porosité (volume de pores et de trous entre les agrégats) et le volume microporeux sont supérieurs pour le ratio de 0,31. Les volumes calculés détaillés dans le Tableau II-5 confirment ces premières interprétations et montrent que la surface BET, le volume poreux total et le volume microporeux augmentent lorsque la quantité de F127 augmente.

Tableau II-5 : Surface BET, volume microporeux et volume total de pores des matériaux obtenus après calculs via les isothermes de sorption d'azote pour les différents ratios de F127 étudiés

m_{F127}/m_{SiO2}	**0,15**	**0,31**	**0,62**
S_{BET} **(m^2/g STP)**	361,7	492,0	702,3
$V_{\mu poreux}$ **(cm^3/g)**	0,06	0,09	0,11
$V_{mésoporeux}$ **(cm^3/g)**	0,34	0,32	1,09

L'ajout de F127 influence donc la microporosité de la couronne en plus de modifier de façon non négligeable son épaisseur.

II.3.2.c. Interprétation de l'influence du tensioactif F127

Les mécanismes de formation des coquilles creuses ont été pris en compte afin d'expliquer les résultats issus de ces études structurales et de perméabilité. Une augmentation de la quantité de F127 engendre une plus grande microporosité dans la couronne et une réduction de son épaisseur. Comme proposé par Managa et Kerkhoff [107–109] et comme illustré en Figure *II-17*, la silice polycondense entre les branches hydrophiles du tensioactif. Lors de la calcination, le tensioactif est retiré et c'est l'empreinte des branches du tensioactif dans le réseau de silice qui vient former la microporosité tandis que les branches hydrophobes et le 1,3,5-trimethylbenzene forment le cœur. Par conséquent, plus il y a de branches hydrophiles dans la micelle et donc dans le réseau de silice, plus il y aura de micropores dans le matériau final. Comme illustré sur la Figure *II-17*, l'augmentation de F127 tend ici à augmenter le nombre de branches de tensioactif dans les micelles et donc à augmenter la microporosité des coquilles. Cependant, il semble aussi qu'une trop grande quantité de tensioactif empêche la silice de bien polycondenser. Cette hypothèse justifierait également que le matériau formé possède une coque plus fine et plus fragile, comme observé en MET pour un ratio de 0,62.

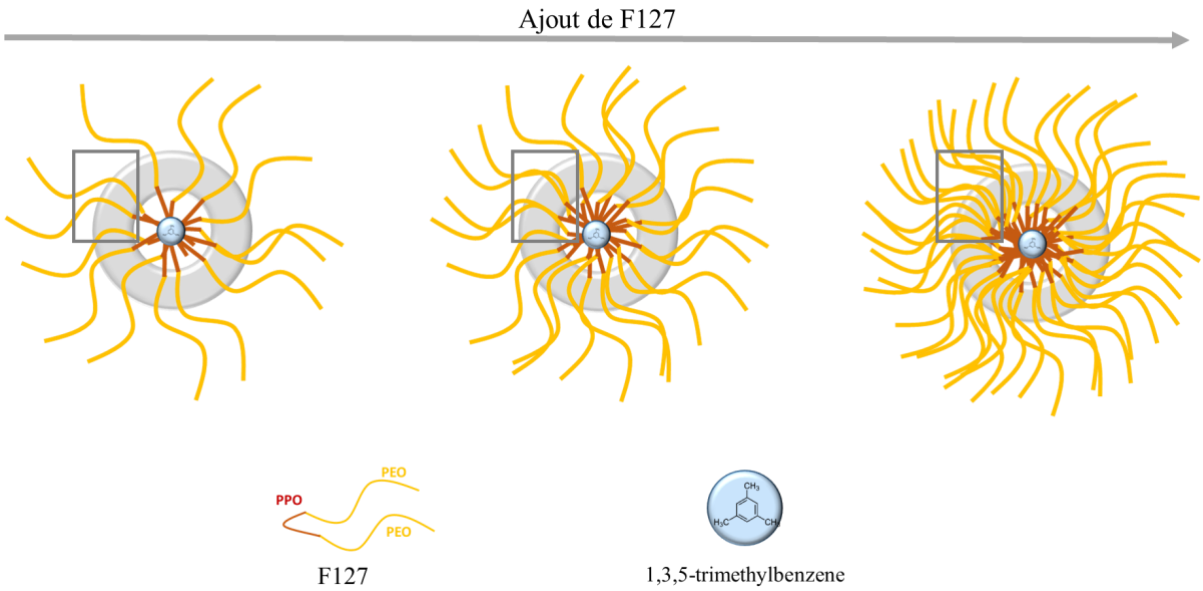


Figure II-17 : Représentation schématique de l'influence de l'ajout de F127 dans la synthèse des nanosphères

En conclusion, l'ajout de tensioactif impacte de manière significative la morphologie de la couronne de silice. En effet, la microporosité créée par les branches de F127 est augmentée avec la quantité de tensioactif ajoutée. Cependant, cette étude a également montré qu'il existe une quantité maximale critique au-delà de laquelle le réseau de silice entre les branches hydrophiles de F127 est altéré. L'étude permet de conclure qu'un ratio de F127/SiO_2 compris entre 0,10 et 0,62 est optimal pour former des sphères creuses microporeuses et solides. Maximiser la quantité de F127 dans cette gamme semble intéressant pour augmenter la taille des cavités ainsi que pour augmenter leur accessibilité.

II.3.3. Influence de l'ajout de 1,3,5-trimethylbenzene

Dans un dernier temps, l'ajout de 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) a été étudié. Le TMB est couramment utilisé comme agent gonflant des micelles de tensioactifs, notamment pour augmenter la taille des pores dans les matériaux mésoporeux [97,110–112]. Comme illustré en Figure *II-18*, il se place à l'intérieur des micelles de tensioactif faisant gonfler leur cœur hydrophobe.

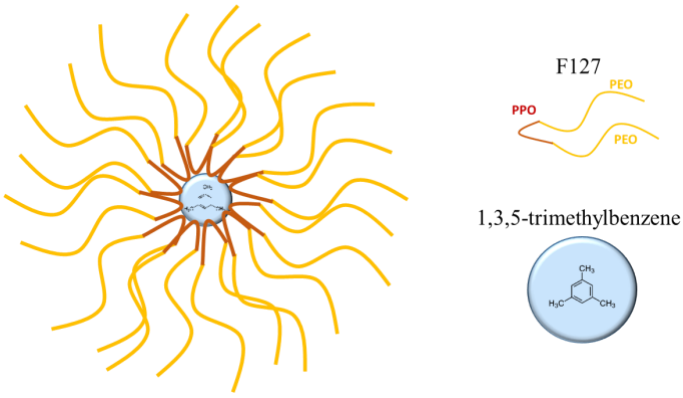


Figure II-18 : Illustration de la présence d'agent gonflant dans le cœur d'une micelle de tensioactif

Les nanosphères utilisées ont été synthétisées avec un ratio F127/SiO_2 fixe à 0,31 et calcinées à une température de 550°C afin de ne faire varier que le ratio TMB/SiO_2.

Dans leur procédé de synthèse, Zhang *et al.* [70] proposent d'ajouter un ratio de 0,31 de TMB/SiO_2 sans préciser son influence. Deux ratios autour de celui-ci ont été sélectionnés pour cette étude (0 et 0,54).

II.3.3.a. Impact sur la structure

Des mesures MET et DXPA présentées en Figure *II-19* et Figure II-20 ont été effectuées pour vérifier l'impact structural de l'ajout de TMB. En l'absence de 1,3,5-triméthylbenzène dans la synthèse des nanosphères, le cœur des coquilles est peu visible alors que les sphères semblent bien formées.

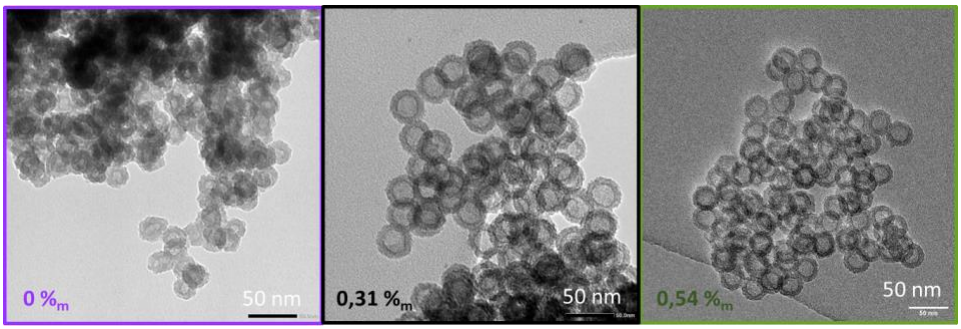
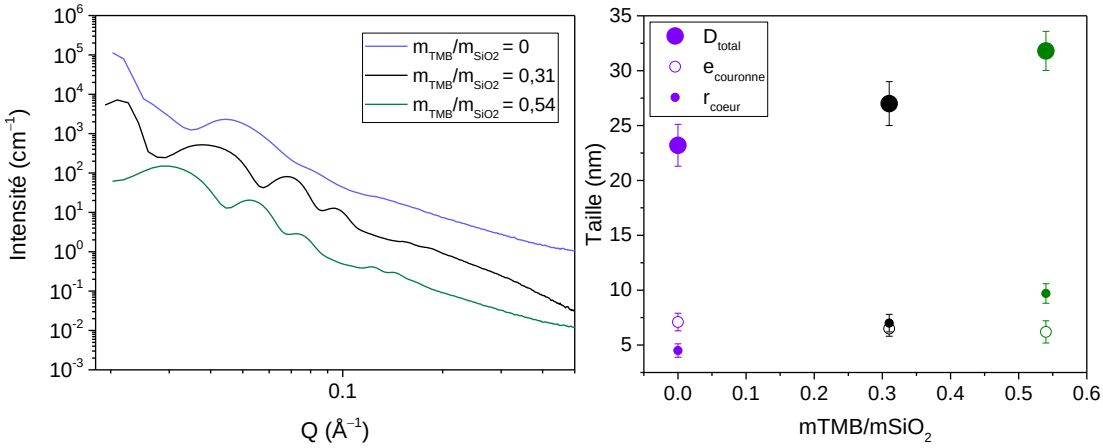


Figure II-19 : Images MET des sphères de silice aux différents ratios massiques de TMB/SiO_2

Les tailles mesurées sur les images MET sont reportées dans l'encart de la Figure II-20. Pour un ratio de 0, donc en absence de 1,3,5-triméthylbenzène (en violet), les oscillations DXPA sont mal définies par rapport aux deux autres ratios. L'absence de TMB dans les coquilles induit la formation de sphères de tailles beaucoup plus polydisperses. De plus, les oscillations DXPA sont décalées vers les petits Q, ce qui confirme l'augmentation de taille de

coquille observée en MET. Les mesures faites sur les clichés MET montrent qu'entre les ratios de 0 et 0,54, une augmentation de 54% de la taille du cœur est observée alors que l'épaisseur de la couronne est quasi constante, voire en légère diminution. Ces mesures confirment donc que le TMB se positionne au centre des cœurs hydrophobes des micelles de tensioactif pour les gonfler et montrent que l'ajout de TMB est nécessaire pour synthétiser des sphères avec un cœur bien structuré et de taille monodisperse.



a) **b)**

Figure II-20 : a) Spectres DXPA et b) mesures de taille associées de la poudre de nSC à différents ratios de TMB/Silice

II.3.3.b. Impact sur la perméabilité

L'impact du TMB sur la perméabilité a été étudié par sorption d'azote. Les isothermes sont présentées en Figure *II-21*.

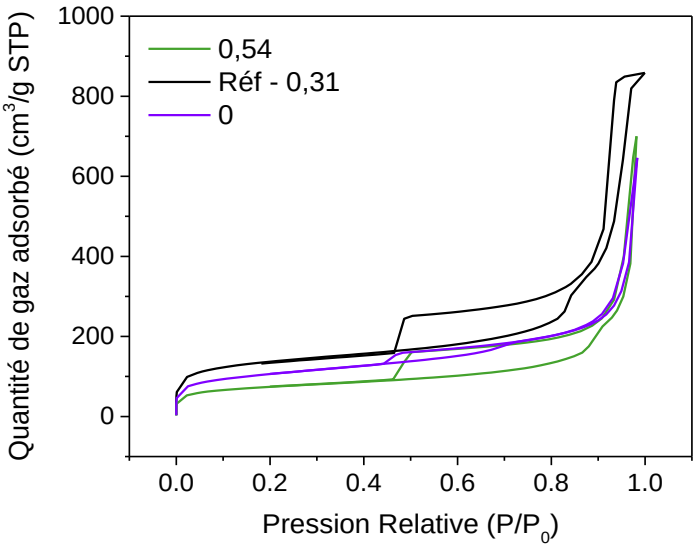


Figure II-21 : Isothermes de sorption d'azote de la poudre de nSC à différents ratios massiques de TMB/Silice

Pour chacun des ratios, la double hystérèse caractéristique des nanosphères creuses est présente. On observe par ailleurs un optimum de microporosité et de taille de pores obtenu pour un ratio de 0,31 (valeur référence de l'étude de Zhang), de plus, les ratios autour de cette valeur donnent lieu à des échantillons moins poreux en globalité.

Les résultats présentés dans le Tableau *II-6* donnent les valeurs des volumes et surfaces poreuses des différents matériaux caractérisés.

Tableau II-6 : Surfaces BET et volumes poreux des poudres de sphères synthétisées à différents ratio TMB/SiO_2

m_{TMB}/m_{SiO2}	0	0,31	0,54
S_{BET} (m^2/g STP)	382,2	492,0	268,0
$V_{\mu poreux}$ (cm^3/g)	0,06	0,09	0,05
$V_{mésoporeux}$ (cm^3/g)	0,29	0,32	0,29

Ces calculs confirment les informations lues sur les isothermes. L'échantillon le plus poreux et présentant la plus grande surface est l'échantillon référence proposé dans la synthèse de Zhang *et al.* [70]. Il semblerait ainsi que le taux de TMB n'impacte pas l'épaisseur des couronnes de silice mais qu'il joue significativement sur la structure de leur microporosité. Comme précédemment, les mécanismes de formation des coquilles de silice ont été pris en compte pour expliquer l'impact du TMB sur la structure et la microporosité des matériaux formés.

II.3.3.c. Interprétation de l'influence du 1,3,5-triméthylbenzène

La Figure *II-22* représente schématiquement le mécanisme de formation des sphères en fonction de la quantité de TMB.

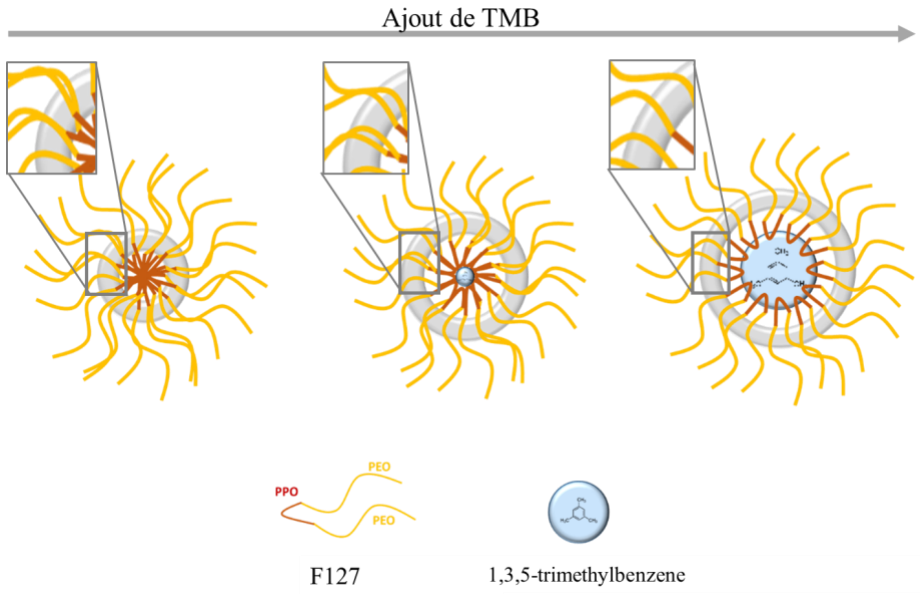


Figure II-22: Représentation schématique de l'influence de l'ajout de TMB dans la synthèse des nanosphères

Comme il a déjà été mentionné, la microporosité de la coquille de silice est due à l'empreinte des branches hydrophiles du tensioactif. Pour une quantité constante de tensioactif, l'ajout de TMB vient, en augmentant la courbure de la micelle, diminuer la densité des brins hydrophiles de F127 dans la couronne (cf zoom sur la Figure *II-22*). Cette théorie peut expliquer la diminution de porosité entre les ratios 0,31 et 0,54. Néanmoins, suivant cette hypothèse, l'absence de TMB devrait conduire à une plus grande densité de brins hydrophiles et donc une plus grande microporosité dans la coque. Or, l'inverse a été observé expérimentalement. L'explication proposée dans ce cas repose donc sur les images MET montrant que la coquille est légèrement plus épaisse lorsqu'il n'y a pas de TMB. Ainsi, la diminution de microporosité à faible ratio de TMB pourrait être due à une microporosité moins interconnectée dans ces coquilles plus épaisses.

Pour conclure, il est confirmé que le TMB joue le rôle d'agent gonflant dans la synthèse des nanosphères de silice et qu'il impacte grandement la taille du cœur. Il a également été observé que son ajout n'influence pas seulement la taille du cœur mais qu'il engendre aussi des évolutions de microporosité de la coquille de silice.

Cet impact sur la microporosité, aussi inattendu soit-il, montre qu'il est très important de maîtriser parfaitement chacun des paramètres de la synthèse pour former un matériau optimisé pour l'application, *i.e.*, avec une cavité interne bien formée et accessible.

II.4. Matériau fonctionnel pour l'extraction

II.4.1. Les voies de fonctionnalisation de la silice

Dans ce travail, fonctionnaliser le matériau peut être envisagé pour optimiser son efficacité pour l'extraction de métaux d'intérêt. La fonctionnalisation de la silice par des alkoxysilanes peut être effectuée de plusieurs manières :

- La **fonctionnalisation par voie aqueuse** est une voie de greffage post-synthétique faisant partie des méthodes dites « directes ». Elle consiste à mélanger des alkoxysilanes en phase aqueuse à des silices déjà synthétisées. Dans la littérature, des poudres de silice sont par exemple greffées par des groupements thiols suivant cette méthode [113]. Cette permet également d'insérer des clusters métalliques dans des films mésoporeux de silice [45].
- La **fonctionnalisation par voie organique** est également une voie de greffage post-synthétique catégorisée comme « directe ». L'eau est ici remplacée par un solvant organique. La silice et le solvant sont mélangés sous atmosphère inerte et les alkoxysilanes sont ensuite ajoutés pour être greffés [114].
- La **fonctionnalisation par co-condensation** intervient au cours de la synthèse de la silice. Lors de la synthèse par voie sol-gel de la silice, un tri-alkoxysilane présentant un groupement fonctionnel est ajouté au précurseur initial pour la formation du réseau silicé. Dans la littérature, cette technique est par exemple utilisée pour la synthèse de silices SBA-15 fonctionnalisées avec des groupements amine [115,116], mercaptan [117,118] ou bien carboxyle [119]. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide car elle ne nécessite qu'une seule étape et de permettre une répartition de fonctions homogène dans le réseau de silice.
- La **fonctionnalisation par voie CO_2 supercritique** est une voie originale de greffage tirant profit des propriétés du CO_2 à l'état supercritique comme solvant. L'état supercritique d'un fluide est atteint lorsque ses conditions de température et de pression dépassent les conditions critiques, où gaz et liquide sont indistinguables. L'état supercritique permet d'obtenir des fluides avec une faible viscosité, une

tension de surface quasiment nulle ainsi qu'une diffusivité et une densité élevées. L'alkoxysilane à greffer est dans ce cas mélangé au CO_2 supercritique et sa forte diffusivité au sein du matériau permet ainsi un greffage homogène [120].

II.4.2. La fonctionnalisation par co-condensation pour le liquide poreux de type I

Dans la synthèse proposée par Zhang, le précurseur principal de silice utilisé est le TMOS. Un co-précurseur de silice est également ajouté en petite quantité : le 3-mercaptopropyl TriMOS (Figure *II-3*). L'utilité de ce composant dans le mécanisme de synthèse de Zhang [70] n'a pu être expliqué, d'autant plus qu'il est directement éliminé par calcination.

L'extraction de métaux étant l'objectif de ce travail, il a semblé intéressant de tenter d'exploiter la présence de ce groupement thiol dans le matériau. Il est connu pour complexer des métaux tels que le plomb, l'or ou encore le mercure [37,121–123].

Lors de la synthèse des sphères, les coquilles sont vidées des organiques par calcination conduisant à l'élimination des groupements thiols. Afin de les conserver et de pouvoir les exploiter, l'étape de calcination a été remplacée pour un lavage Soxhlet à l'éthanol. Après la synthèse, les sphères sont séchées à 100°C pendant 24 heures. Elles sont ensuite placées dans un montage Soxhlet et lavées entre 48 heures. Elles sont ensuite à nouveau séchées et la poudre de sphères avec thiol (**nSC-SH**) est récupérée.

La Figure *II-23* présente une micrographie des sphères nSC-SH et montre que le fait de remplacer la calcination par un lavage Soxhlet n'a pas impacté leur morphologie.

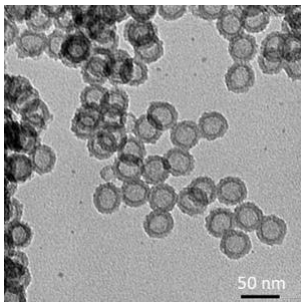


Figure II-23 : Micrographie MET des nSC-SH

Une analyse thermogravimétrique, présentée en Figure *II-24*, montre le matériau nSC calciné comparé au lavé par Soxhlet et à celui qui n'a été que séché. Une perte de masse a lieu aux alentours de 300°C permettant de montrer que les sphères contiennent encore des organiques.

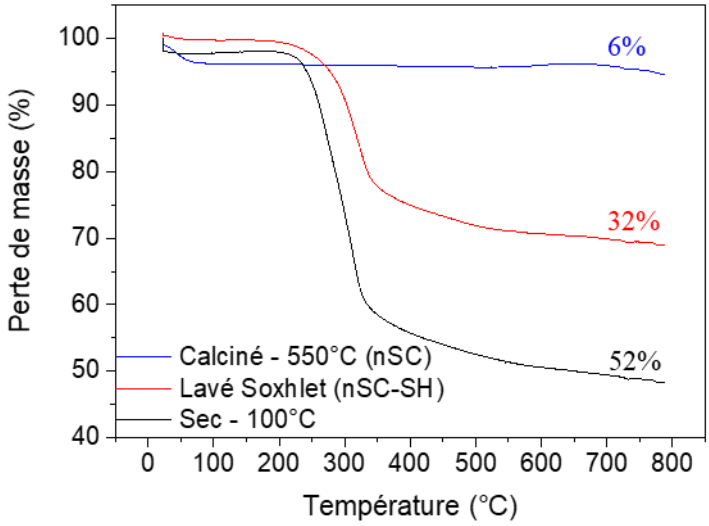


Figure II-24 : Analyse thermogravimétrique des nSC, nSC-SH et des coquilles avant calcination

Afin d'identifier la nature des organiques qui sont détruits lors de l'analyse thermogravimétrique, une analyse IRTF a été menée sur les sphères nSC-SH. Elle est présentée en Figure *II-25*.

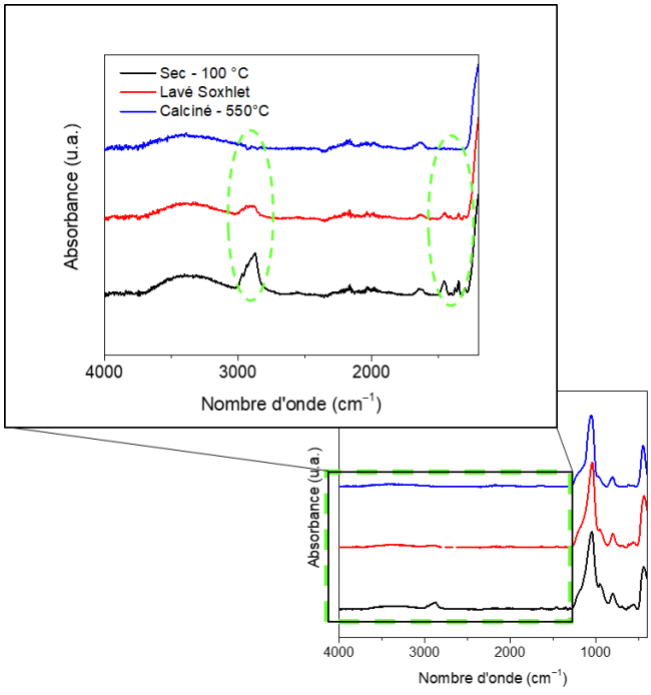


Figure II-25 : Spectres IRTF des coquilles séchées (noir), lavées par Soxhlet (rouge) et calcinées (bleu)

Les résultats IRTF comparent le matériau séché, calciné et lavé par Soxhlet. Les bandes entourées à 2800 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations des liaisons -CH_2- présentes sur les organiques tels que F127, le TMB et le 3-mercaptopropyl TriMOS. Les

organiques présents dans les coquilles ne semble donc pas avoir été entièrement retirés par Soxhlet. Le lavage par Soxhlet est supposé évacuer les groupements organiques non liés de manière covalente à la silice, à savoir le F127 et le TMB.

Leur bande caractéristique à 2560 cm^{-1} étant absente, l'analyse IR n'a pas permis d'identifier la présence de groupement thiols. Il est donc difficile d'estimer si les CH_2 résiduels sont liés à la présence uniquement des groupements CH_2-SH ou bien, si le F127 et le TMB n'ont pas été correctement évacués.

La perméabilité de ces sphères nSC-SH est donc étudiée au chapitre suivant.

L'efficacité d'extraction de ces sphères et du liquide poreux correspondant (**LP-SH**) sont détaillées dans le chapitre IV.

D'autres méthodes de greffage de groupements thiols ont été testées par CO_2 supercritique ou par greffage direct mais les capacités d'extraction n'étant pas supérieures à celles obtenues avec les nSC-SH, ces voies n'ont pas été poursuivies.

Conclusion du Chapitre II

Dans ce chapitre, les différentes étapes de synthèse d'un liquide poreux de type I avec des nanosphères de silice ont été présentées et caractérisées en détail. L'efficacité de la synthèse a été prouvée par ATG et IRTF, donnant des informations quantitatives sur la composition finale des matériaux. L'accessibilité au cœur des nanosphères a été confirmée par sorption d'azote. Il a néanmoins été observé que les greffons organiques en surface des sphères affectent de manière importante l'accessibilité à la microporosité de la couronne de silice et par conséquent aux cœurs des sphères.

Afin de comprendre les mécanismes de synthèse de ce type de liquide poreux et de viser l'obtention d'un matériau optimisé pour les applications potentielles, la deuxième partie de ce chapitre s'est centrée sur l'analyse de l'impact des différents paramètres de synthèse des nanosphères sur leur structure et leur porosité. L'augmentation de la température de calcination, étape permettant d'éliminer le tensioactif, induit une diminution de la taille du cœur et de l'épaisseur des sphères associée à une diminution de la microporosité dans la coquille. La quantité de tensioactif a également été variée. L'étude montre que certaines valeurs critiques ne permettent plus de former des sphères bien définies et homogènes. Ce paramètre a également une grande influence sur la microporosité de la coquille de silice, ce qui est expliqué par l'augmentation du nombre de branches hydrophiles de tensioactif où le réseau de silice se forme durant la synthèse. Une grande quantité de tensioactif permet une meilleure accessibilité aux cavités internes des sphères. Enfin, il a été montré que l'ajout de TMB au cours de la synthèse est nécessaire pour former des sphères creuses de forme homogène. Le TMB est bien un agent gonflant car son ajout augmente la taille du cœur des nanosphères. L'ajout de TMB impacte également la microporosité de la couronne de silice : de petites quantités de TMB engendrent une microporosité plus faible et des micropores moins interconnectés ; un optimum de quantité est atteint lorsque la microporosité est maximisée. Cependant, une fois cet optimum dépassé, la microporosité diminue à nouveau à cause de la diminution de la densité de brins de tensioactifs dans la silice lors de la synthèse.

Cette étude donne les paramètres clés pour concevoir des nanosphères creuses de silice personnalisées, nécessaires à la synthèse d'un liquide poreux de type I. Il a été montré que les étapes de synthèses peuvent être optimisées selon l'application visée, en adaptant la porosité de la coquille de silice et donc l'accessibilité au cœur, mais en adaptant également la taille de la cavité et la taille globale de la nanosphère. Il est important de noter que les propriétés du matériau liquide final sont déterminées aux premières étapes de la synthèse des nanosphères. Cependant, dès la première étape de greffage, le matériau ne présente plus de porosité accessible

aux gaz ce qui suggère que la porosité du liquide poreux final ne sera pas accessible. Cette observation remet en question le potentiel accès aux cœurs des sphères dans le liquide poreux à tout gaz ou liquide. Avant de considérer les liquides poreux pour leur application en tant que substitut de phases organiques en extraction liquide-liquide, une étude plus poussée de la perméabilité des coquilles et de l'accessibilité aux cavités est donc proposée dans le chapitre suivant. Il s'agira d'évaluer si les gaz et les solvants peuvent accéder aux cavités des matériaux grâce à une étude par diffusion des neutrons aux petits angles.

CHAPITRE III

ETUDE DE PERMEABILITE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Table des matières du Chapitre III

Table des matières du Chapitre III ..... - 89 -

III. Etude de perméabilité par diffusion des neutrons (DNPA) ..... - 91 -

III.1. Perméabilité du matériau par mesure *in situ* de DNPA lors de la sorption de gaz - 91 -

III.1.1. Détails de l'expérience ..... - 91 -

III.1.1.a. Principe de la mesure *in situ* de DNPA et de sorption de gaz .... - 91 -

III.1.1.b. Mise en œuvre expérimentale ..... - 93 -

III.1.2. Sorption d'azote dans la poudre de nanosphères creuses ..... - 97 -

III.1.3. Sorption de perfluoropentane dans la poudre de nanosphères creuses .....- 103 -

III.1.4. Sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux ..... - 106 -

III.2. Perméabilité du matériau par mesure DNPA en présence de solvants à contraste variable ..... - 110 -

III.2.1. Détails de l'expérience ..... - 110 -

III.2.1.a. Principe de la mesure ..... - 110 -

III.2.1.b. Analyse par variation de contraste ..... - 111 -

III.2.1.c. Mesures DNPA du liquide poreux à chaque étape de la synthèse en l'absence de solvant ..... - 112 -

III.2.2. Caractérisation des sphères creuses en présence de solutions aqueuses à contraste variable. ..... - 114 -

III.2.2.a. Perméabilité des sphères calcinées ..... - 114 -

III.2.2.b. Perméabilité des sphères après traitement par Soxhlet ..... - 117 -

III.2.2.c. Perméabilité des sphères greffées ..... - 121 -

III.2.3. Caractérisation du liquide poreux ..... - 122 -

III.2.3.a. Perméabilité du liquide poreux ..... - 122 -

III.2.3.b. Perméabilité du liquide poreux doté de fonctions thiols ..... - 126 -

III. Etude de perméabilité par diffusion des neutrons (DNPA)

Les liquides poreux à base de silice sont encore peu étudiés et caractérisés, et en particulier, leur perméabilité aux gaz et aux solvants est un point critique pour de nombreuses applications. Dans cette partie, une étude par diffusion des neutrons aux petits angles est proposée pour tenter de répondre à cette question.

La perméabilité du matériau au gaz a été étudiée par une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles *in situ* couplée à des sorptions de gaz pour évaluer le mécanisme de remplissage des nanosphères et leur perméabilité.

L'objectif de cette thèse étant d'évaluer la possibilité de ces matériaux pour l'extraction de métaux, leur perméabilité aux solvants a ensuite été étudiée par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles en présence de solvants présentant un contraste variable.

III.1. Perméabilité du matériau par mesure *in situ* de DNPA lors de la sorption de gaz

III.1.1. Détails de l'expérience

III.1.1.a. Principe de la mesure *in situ* de DNPA et de sorption de gaz

Le principe de la diffusion des neutrons (DNPA) est proche de celui de la diffusion des rayons X. Alors que les rayons X interagissent avec les électrons de la matière et sont sensibles aux variations de densité électroniques, les neutrons interagissent avec les atomes et sont sensibles aux variations de densité de protons. La densité de longueur de diffusion permet d'évaluer le contraste de diffusion en (m^{-2}). Pour les rayons X et les neutrons, elle est calculée en fonction de la longueur de diffusion cohérente b_{cor} des atomes diffusant par les relations suivantes :

$$\rho(RX) = \frac{\sum_{i=1}^{N} b_{cor}\ i}{V_m} = \frac{\sum_{i=1}^{N} Z_i\ r_0}{V_m} \qquad (1)$$

$$\rho(neutrons) = \frac{\sum_{i=1}^{N} b_{cor}\ i}{V_m} \qquad (2)$$

où $\mathbf{r_0}$= 2,82.10^{-5}Å est la longueur de diffusion de Thomson, $\mathbf{Z_i}$, le numéro atomique de chacun des atomes, $\mathbf{V_m}$ le volume moléculaire du matériau sondé.

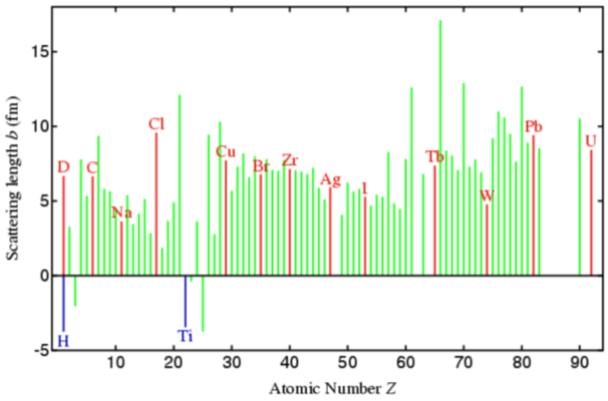


Figure III-1 : Longueurs de diffusion cohérentes pour les neutrons en fonction du numéro atomique des atomes

Contrairement aux rayons X, la longueur de diffusion cohérente des neutrons n'est pas linéaire avec le numéro atomique des éléments et peut varier fortement entre des éléments proches (Figure *III-1*). La grande différence de b_{cor} entre l'hydrogène et le deutérium (b_{cor}(H) = -3,74.10^{-15} m et b_{cor}(D) = 6,67.10^{-15} m) est souvent exploitée pour faire varier le contraste d'une solution. Cet effet sera principalement utilisé dans la deuxième partie de ce chapitre

La technique de diffusion des rayons X couplée à de la sorption de gaz a été utilisée pour la première fois en 1990 par Nemmers *et al.* [124] pour évaluer la microstructure du charbon pendant l'extraction de fluides. Cette technique a ensuite été appliquée en DNPA en 1996 par Hoinkis *et al.* [125] pour sorber de l'azote à 77 K dans les pores de matériaux vitreux. L'azote liquide présente l'intérêt de posséder la même densité de longueur de diffusion aux neutrons que la silice, ce qui permet d'induire une extinction du signal du matériau lorsque ses pores sont remplis. La mesure de DNPA *in situ* permet donc de visualiser à chaque étape du remplissage la structure des pores non remplis.

Dans ce travail, des isothermes de sorption d'azote ont donc été couplées à des mesures de DNPA pour caractériser le remplissage des nanosphères. Les sorptions se faisant à 77 K, température de l'azote liquide, il n'est cependant pas possible de les appliquer sur le matériau liquide LP sans en dégrader son caractère liquide. Dans la littérature, la microstructure et la porosité de différents types de matériaux ont été analysés par DNPA *in situ* avec différentes

molécules de gaz à différentes températures [126,127]. Parmi elles, le perfluoropentane (C_5F_{12}) présente à l'état liquide une longueur de diffusion proche de celle de la silice pour une température moins extrême que celle de l'azote (276 K). Le perfluoropentane a donc été choisi pour faire le test de sorption avec extinction de contraste du LP sans endommager le matériau [127]. Les isothermes de sorption du perfluoropentane ont été faites pour le matériau à son état solide (nSC) et liquide (LP).

III.1.1.b. Mise en œuvre expérimentale

L'expérience de sorption de gaz couplées à la diffusion a été faite à l'ILL sur la ligne D16 avec la collaboration de Bruno Demé pour la partie diffusion et de Simon Baudoin pour la partie sorption. La ligne D16 permet d'accéder à des vecteurs d'onde Q allant de 0,01 à 1 $Å^{-1}$.

Afin de maîtriser le montage expérimental utilisé pour la sorption, des tests de sorption ont été réalisés en dehors du faisceau de neutrons 1 mois avant le couplage des deux techniques. Les tests ont été réalisés avec l'azote et le perfluoropentane sur des poudres de références pour déterminer les pressions d'entrée à appliquer pour mesurer une isotherme. Cinq jours ont été nécessaires pour mettre en place un protocole qui permettait d'obtenir une isotherme de sorption d'azote comparable à celle obtenue précédemment à l'institut sur le même matériau. Des tests ont également été faits avec le perfluoropentane.

Un protocole de dégazage de l'échantillon a notamment été mis en place : l'échantillon est chauffé dans la cellule à 100°C pendant 24 heures avant l'expérience.

Pour la mesure *in situ*, une masse de 400 mg d'échantillon est placée dans une cellule en aluminium (Figure *III-2*) construite spécialement pour l'expérience. Cette quantité d'échantillon est nécessaire pour remplir le cylindre sur une hauteur de l'ordre de 4 cm correspondant à la hauteur du faisceau de neutrons.

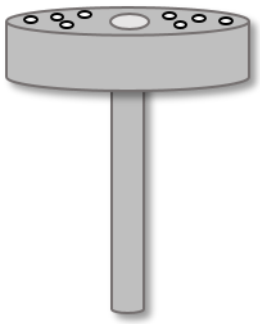
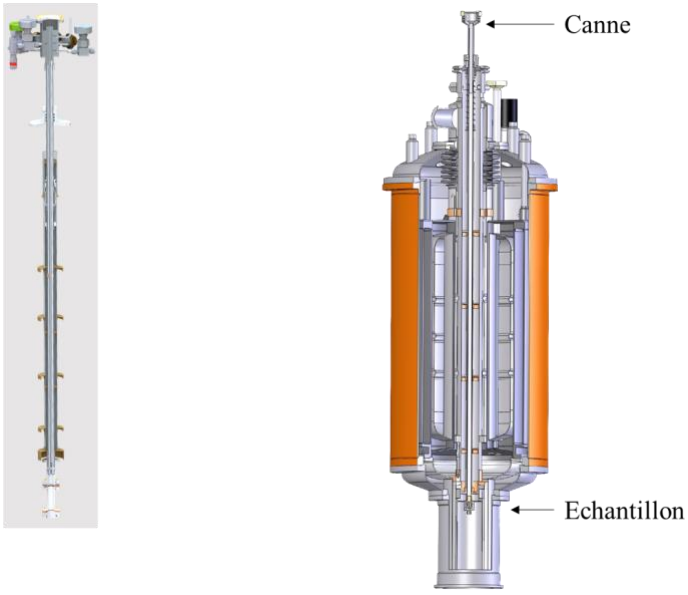


Figure III-2 : Cellule en aluminium de diamètre 6 mm pour tests de sorption

Cette cellule est ensuite vissée au bas d'une canne d'injection de gaz, présentée sur la Figure *III-3*a, au sommet de laquelle des vannes permettent d'injecter le gaz. La canne d'injection dispose de ses propres systèmes de régulation de température afin de s'affranchir des perturbations thermiques apportées par le cryostat dans les tubes d'injection de gaz. Cela permet d'ajuster précisément la température désirée pour l'expérience au niveau de l'échantillon. La mesure de cette température est effectuée par un thermomètre Rhodium/Fer couplé thermiquement au plus près de l'échantillon et calibré par le Service Environnements Échantillons de l'ILL grâce à des thermomètres étalons. Cette canne est ensuite insérée dans un cryofour (Figure *III-3*b) qui permet d'atteindre les températures souhaitées au sein de l'échantillon (entre 1,5 et 500 K). Ce type de cryofour a été développé par le Service Environnements Échantillons de l'ILL et fonctionne avec des fluides cryogéniques (azote et hélium liquides). L'azote liquide sert d'écran thermique et une détente est effectuée avec l'hélium liquide permettant un abaissement de la température jusqu'à 1,5 K. L'échantillon est ensuite thermostaté dans le cryostat par un gaz d'échange. L'isolation thermique du cryostat est quant à elle assurée par un vide d'isolement. Le détail de cet environnement échantillon est précisé dans la référence [128].



a) **b)**

Figure III-3 : a) canne d'injection de gaz utilisée pour l'expérience ; b) cryofour utilisé pour l'expérience avec une canne standard

Pour l'expérience décrite dans ce chapitre, deux gaz ont été utilisés. L'azote, se trouvant en bouteille sous pression, a pu être directement injecté via les vannes du haut de la canne. Le

perfluoropentane étant liquide à température ambiante, il a été placé dans un réservoir adapté (Figure *III-4*) afin de le mettre sous pression et de l'injecter via les vannes de la canne.

Figure III-4 : Remplissage du réservoir avec le C_5F_{12} liquide à température ambiante

Une fois les conditions de la sorption de gaz fixées, une expérience de 5 jours sur la ligne de neutrons D16 à l'ILL de Grenoble a été réalisée.

Afin de ne pas perdre de temps, l'échantillon a été placé dans la canne de sorption et dégazé avant l'expérience pour que le jour de l'expérience les mesures neutrons puissent être faites dès le début du temps attribué.

Le montage de sorption a été installé sur la ligne pendant une demi-journée précédant le temps de l'expérience. Les temps morts (dégazage d'autres échantillons, changement de gaz...) ont été utilisés pour faire les mesures des références nécessaires à la calibration des mesures neutrons : mesure d'une cellule vide et d'un matériau référence (ici le cadmium dont une feuille a été roulée et insérée dans la cellule cylindrique dans laquelle passe le faisceau).

La Figure *III-5* est composée de trois photographies présentant la mise en place de cette expérience sur la ligne D16.

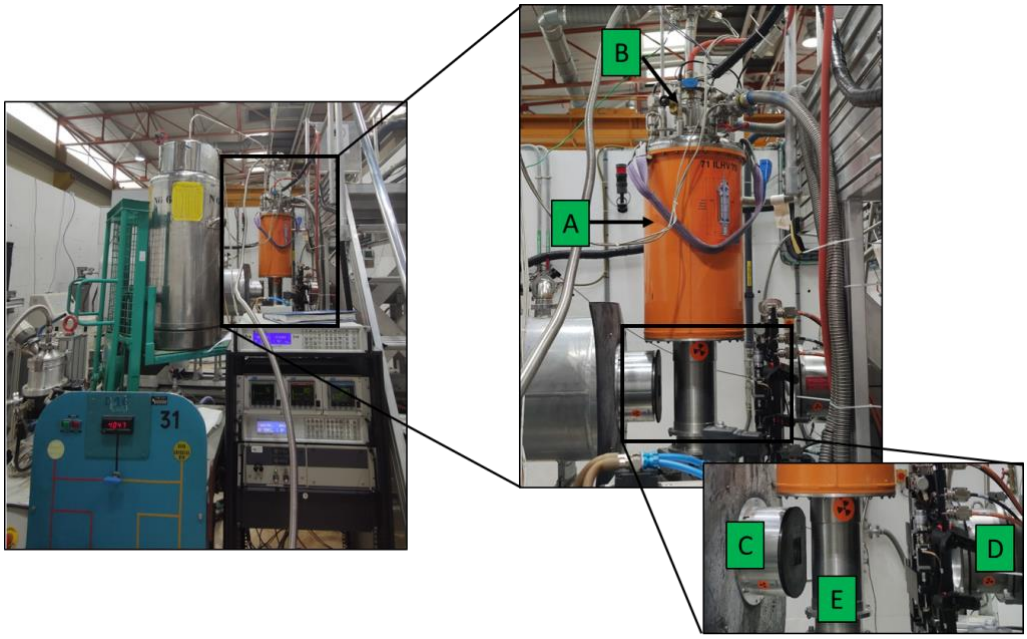


Figure III-5 : Photographies de la mise en place de l'expérience in situ sur la ligne D16 de neutrons

Signifié par un A, le cryofour, de la Figure *III-3*b, est placé en hauteur afin que l'échantillon placé à l'extrémité basse de la canne qui est à l'intérieur puisse être traversé par le faisceau de neutrons. En B, sont indiquées les vannes de la canne qui sont la seule partie de la canne en dehors du cryofour. Le point C représente le détecteur de neutrons, le D, l'arrivée des neutrons, et le E, le cylindre dans lequel se trouve la cellule échantillon. Toutes les machines se trouvant autour de ces éléments principaux permettent de réguler les gaz injectés et les températures des différents éléments impliqués dans cette expérience.

À l'aide de ce montage expérimental, il a été possible de suivre en direct l'évolution de la structure du matériau par DNPA au cours de la sorption de gaz.

Il est ainsi possible de déterminer si les sphères se remplissent en étudiant l'évolution du signal et des oscillations au fur et à mesure que la porosité du matériau se remplit de gaz liquide. Les premières expériences, réalisée en azote, ont été mises en œuvre sur les poudres de nanosphères en s'appuyant sur les résultats de sorption préliminaires obtenus hors faisceau à l'ILL et à l'ICSM. Ensuite, des mesures en perfluoropentane ont été réalisées sur les poudres de nanosphères puis sur le liquide poreux.

Dans la suite, les mesures simultanées de DNPA et de sorption sont comparées et interprétées pour apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de remplissage des nanosphères et du liquide poreux.

III.1.2. Sorption d'azote dans la poudre de nanosphères creuses

Les isothermes de sorption d'azote obtenues à l'ILL et à l'ICSM sont comparées en Figure *III-6*.

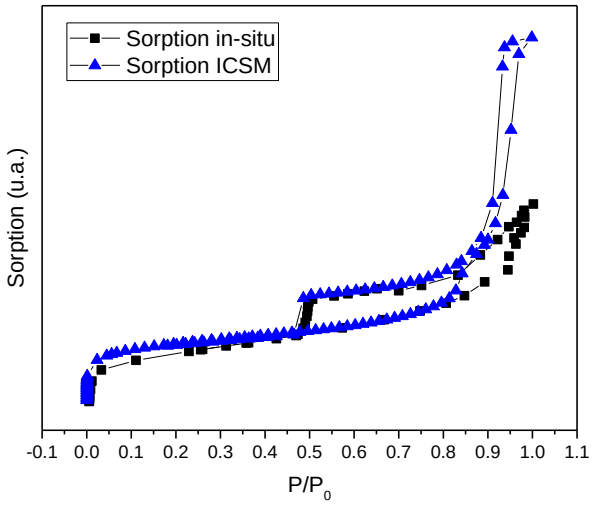


Figure III-6 : Comparaison des courbes d'adsorption/désorption de N_2 d'un même matériau (nSC) à l'ICSM et sur la ligne neutrons à l'ILL

Le même type d'isotherme a pu être mesuré sur les deux installations. Seule la deuxième boucle d'hystérèse représentant les espaces interparticulaires est moins intense et non dissociable de la première boucle sur l'isotherme mesurée à l'ILL. Le fait que l'isotherme soit plus basse à l'ILL provient du fait qu'il est difficile d'atteindre la pression de vapeur saturante P_0 avec le système expérimental de l'ILL. Un temps d'équilibre plus long aurait dû être appliqué. Cependant, la forme similaire des isothermes obtenues pour les mêmes valeurs de P/P_0 valide notre protocole de sorption. Les interprétations effectuées dans la partie II.2.3. du chapitre précédent sont donc toujours valables : les nanosphères sont constituées de 0,09 cm^3/g de micropores dans la coque de silice et de 0,32 cm^3/g de mésopores correspondants aux cavités internes des coquilles.

La Figure *III-7* retrace l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote des nSC mesurée à l'ILL.

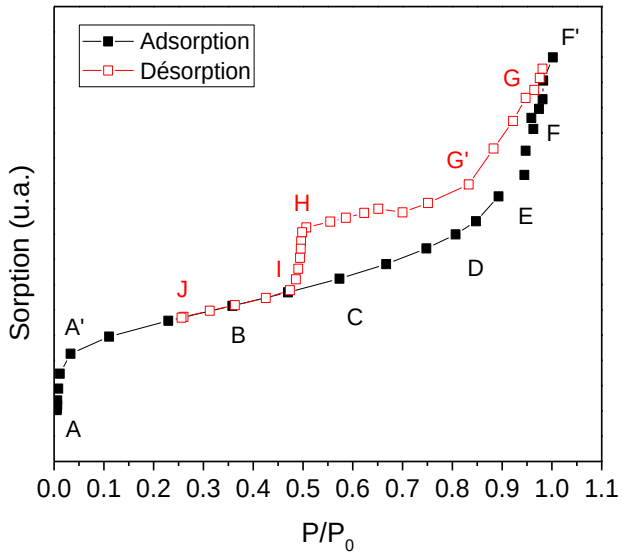


Figure III-7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de nSC obtenue sur la ligne DNPA en in situ

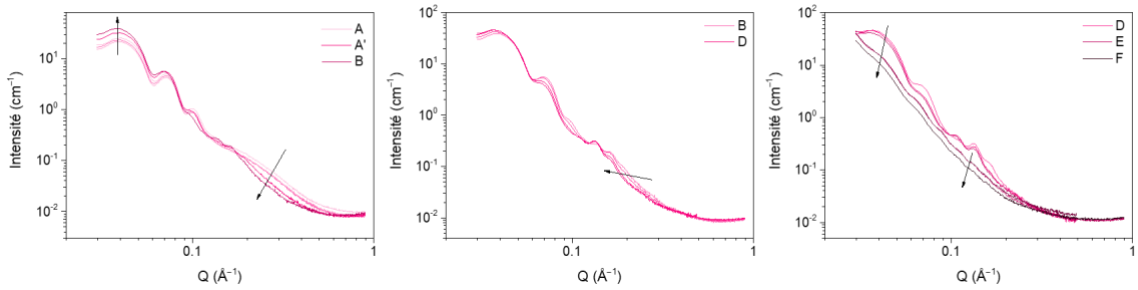
Ce matériau a été choisi non seulement pour étudier la perméabilité de ce matériau servant de base à la synthèse du liquide poreux, mais aussi pour donner une référence fiable sur les mesures de sorption effectuées avec le montage de l'ILL. Des lettres ont été placées à des étapes clés de la sorption afin de faciliter la compréhension des spectres DNPA qui ont été mesurés simultanément (Figure *III-8*). Suivant cet isotherme de type IV décrit par la classification IUPAC, l'adsorption dans les micropores intervient entre les points A et A'. Ensuite, les mésopores (ici les cœurs des coquilles) se remplissent progressivement d'une couche mono puis multi-moléculaire jusqu'au point D, après quoi la condensation capillaire induit le remplissage des volumes restant vides des mésopores (D à E). Comme indiqué ci-dessus la 2ème boucle d'hystérèse est attribuée au remplissage des espaces interparticulaires entre les coquilles de silice (entre les points E et F').

La désorption suit le même chemin avec une hystérèse lors de la désorption des espaces interparticulaires entre les coquilles (G-G') et de la désorption des mésopores, ici les cavités internes des coquilles (H-I).

Cette expérience de sorption a été suivie par diffusion des neutrons afin d'évaluer *in situ* le chemin de remplissage des micro et des mésopores présents dans les nanosphères. La Figure *III-8* présente les spectres DNPA mesurés à différentes étapes de la phase d'adsorption d'azote. La Figure *III-8*a montre les spectres correspondants aux points A, A' et B, la Figure *III-8*b montre les spectres des points B et D et la Figure *III-8*c les spectres des points D et F.

Aux points A, A', B et C de la sorption, les oscillations sont toujours présentes avec une accentuation des deux oscillations présentes entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$. À partir du point D, toutes les oscillations s'atténuent jusqu'à quasiment disparaître aux points E et F. Ceci correspond à la condensation de l'azote à l'intérieur des cavités internes des sphères, éteignant presque totalement le signal du fait de leurs densités de longueur de diffusion proches.

Les graphiques Figure *III-8*a, b et c montrent les évolutions intermédiaires entre les points.



a) **b)** **c)**

Figure III-8 : Spectres DNPA des nSC mesurés durant l'adsorption d'azote dans les nSC

Entre les points A, A' et B, l'intensité des oscillations augmente aux petits angles, alors que l'intensité décroît entre 0,2 et 0,5 $Å^{-1}$. À partir de B, deux petites oscillations apparaissent entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$, qui se décalent vers les petits angles jusqu'à D. Entre les points D et F, le signal décroît globalement jusqu'à une quasi extinction des oscillations. L'azote ayant une densité de longueur de diffusion proche de celle de la silice, cette extinction, montre que l'ensemble de la porosité des sphères s'est rempli d'azote.

Pour interpréter ces observations qualitatives et vérifier si les sphères se remplissent comme attendu selon la description IUPAC, les données de DNPA aux différentes étapes de la sorption ont été simulées.

La valeur de la DLD de l'azote à la température de 77 K est de $3{,}25.10^{10}$ cm^{-2} ce qui est proche de celle de la silice dense ($3{,}68.10^{10}$ cm^{-2}). En considérant comme au chapitre précédent que le matériau nSC possède une coquille de silice présentant 5% de microporosité, la DLD de la coque de silice a été fixée à $3{,}45.10^{10}$ cm^{-2} en l'absence de solvant et à $3{,}65.10^{10}$ cm^{-2} lorsque la microporosité de la coquille est remplie de N_2. Dans la simulation de l'expérience faite grâce au logiciel Sasview, les paramètres ont été variés afin de reproduire l'évolution des données de DNPA. Le schéma de remplissage des nanosphères illustré en Figure *III-9* a été obtenu.

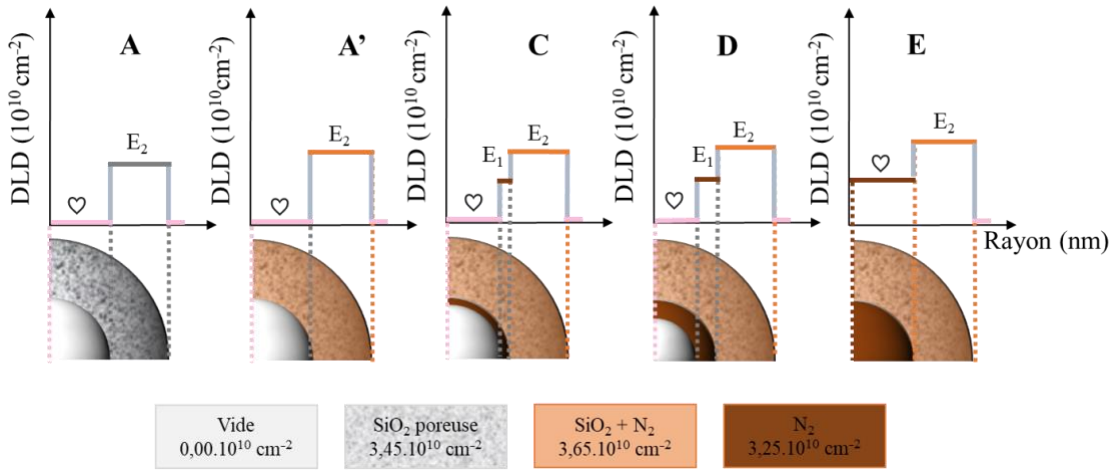


Figure III-9 : Schéma du remplissage progressif des sphères par l'azote

Les courbes simulées de DNPA correspondantes sont tracées sur la Figure *III-10*. Ces dernières permettent de reproduire les principales évolutions observées sur la Figure *III-8*.

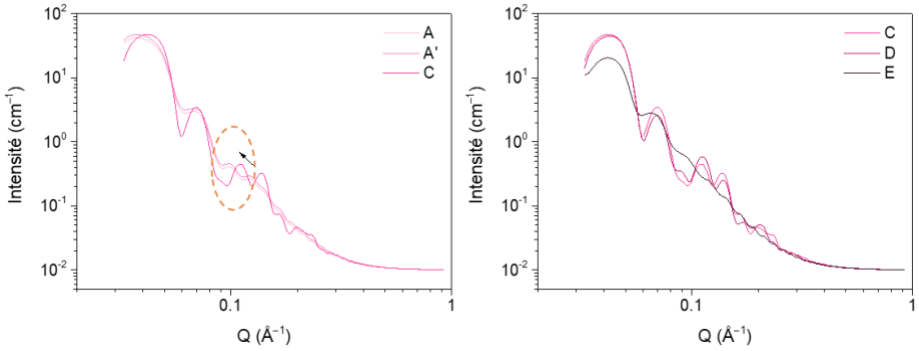


Figure III-10 : Courbes DNPA calculées pour simuler les différentes étapes de l'expérience de sorption d'azote aux points correspondants à ceux sur la Figure III-9

Les spectres DNPA, correspondant aux cas A et A', ont été calculés en augmentant seulement la densité de la couronne de silice de 3,45.10^{10} cm^{-2} en l'absence de N_2, à 3,65.10^{10} cm^{-2} lorsque la microporosité de la coquille est remplie de N_2. Comme observé expérimentalement, les courbes calculées sur la Figure *III-10*a, montrent une légère augmentation d'intensité des oscillations aux petits angles entre les points A et A'.

Au point C, une couche multimoléculaire d'azote a été simulée à la surface des cavités internes des coquilles. Comme expérimentalement, cette dernière induit l'apparition des petites oscillations entourées sur la Figure *III-10*a. Sur la Figure *III-10*b, ces petites oscillations disparaissent à partir du moment où la condensation capillaire a lieu en E, pour laisser place à des oscillations monotones et régulières et beaucoup moins intenses, caractéristiques du remplissage total du matériau.

Cette modélisation a été faite avec les paramètres résumés dans le Tableau *III-1*.

Tableau III-1 : Paramètres de modélisation des courbes DNPA lors du remplissage des nSC par de l'azote

Échantillon	Facteur de forme « Core-multiShell Sphere »								
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur$_1$	dld couronne$_1$	épaisseur$_2$	dld couronne$_2$
nSC - A	0,01	1	70	0	0	0	3,22	65	**3,45**
nSC - A'	0,01	1	70	0	0	0	3,22	65	**3,65**
nSC - C	0,01	1	**65**	**0**	0	**5**	**3,22**	65	3,65
nSC - D	0,01	1	**60**	**0**	0	**10**	**3,22**	65	3,65
nSC - E	0,01	1	**70**	**3,22**	0	0	3,22	65	3,65

Échantillon	Polydispersité			Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E$_1$	PD E$_2$	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC - A	0,1	0,2	0	0,25	0	0,2
nSC - A'	0,1	0	0,2	0,25	0	0,2
nSC - C	0,05	0	0,1	0,25	0	0,2
nSC - D	0,05	0	0,1	0,25	0	0,2
nSC - E	0,1	0	0,15	0,25	0	0,2

Cette modélisation de l'évolution des données de DNPA a donc permis de confirmer le schéma de remplissage attendu par l'interprétation d'une isotherme de sorption de type IV selon la classification IUPAC : la couronne de silice microporeuse se remplit d'azote aux faibles pressions, puis le cœur commence à se remplir avec la formation d'une couche mono puis multi-moléculaire d'azote liquide à sa surface. Enfin, le cœur des coquilles finit de se remplir par condensation capillaire. Les petites oscillations entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$ sont donc caractéristiques de la présence d'une couche d'azote liquide à la surface du cœur des nanosphères.

La désorption a également été suivie par diffusion des neutrons, les spectres mesurés sont présentés en Figure *III-11*.

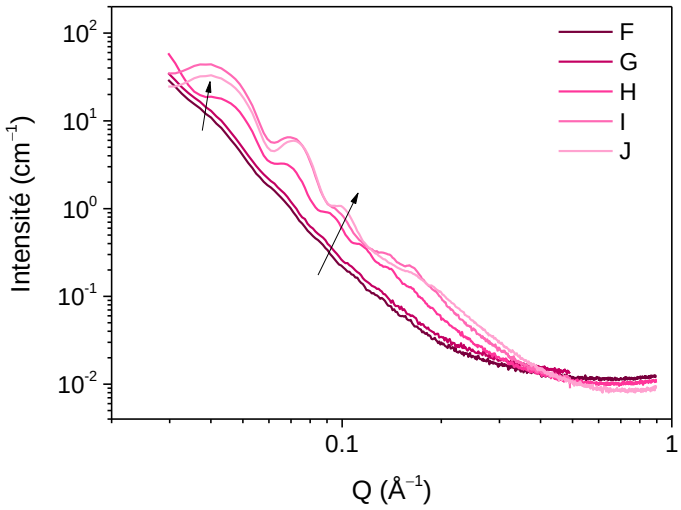


Figure III-11 : Spectres DNPA mesurés lors de la désorption d'azote dans les nSC

La désorption commence en G-G' lorsque les molécules de gaz entre les nanosphères désorbent. Puis, les mésopores se vident entre les point H et I. L'augmentation de l'intensité des oscillations confirme que le cœur des nanosphères se vide entre H et I. À partir du point I, une bosse dans lesquelles sont regroupées les petites oscillations entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$ apparait et indique la présence d'une couche d'azote liquide à la surface des cœurs. Comme attendu, la fin de la désorption se traduit par une diminution de l'intensité des premières oscillations, entre I et J.

Des modélisations ont été conduites et sont présentées en Annexe 8. Cette modélisation et ces mesures montrent donc que la sorption est réversible, puisque la désorption intervient selon un processus inverse à l'adsorption.

En conclusion, cette première expérience a permis de:

- Valider le montage expérimental de sorption en azote et de la mesure DNPA *in situ ;*
- Confirmer que les sphères sont perméables à l'azote et se remplissent progressivement selon un schéma attendu par les interprétations IUPAC d'une isotherme de type IV;
- Confirmer que la sorption est réversible.

Ces mesures effectuées sur le matériau référence avec un gaz référence qu'est l'azote, permettent donc d'évaluer les propriétés en sorption d'un autre gaz comme le perfluoropentane sur ces mêmes nanosphères creuses nSC, avant de pouvoir le tester sur le liquide poreux.

III.1.3. Sorption de perfluoropentane dans la poudre de nanosphères creuses

La sorption du perfluoropentane a d'abord été réalisée sur les **nSC** à la température de 276 K. L'isotherme d'adsorption-désorption est présentée en Figure *III-12* et indexée par des lettres afin d'identifier les étapes clés du remplissage et de la désorption, qui seront reliées aux spectres de DNPA.

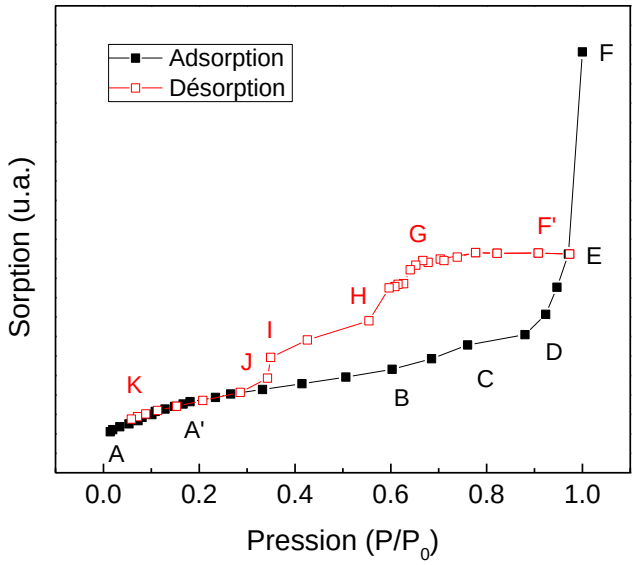
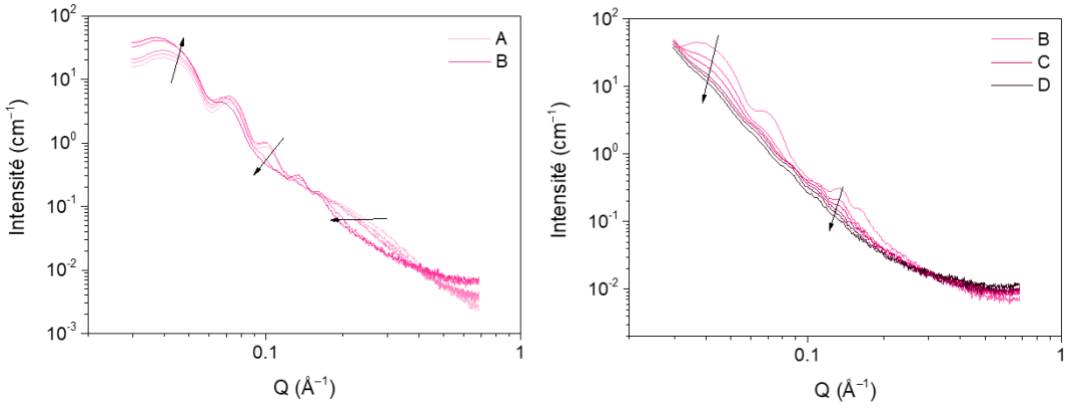


Figure III-12 : Isotherme d'adsorption-désorption de C_5F_{12} de nSC obtenue sur la ligne DNPA en in situ

L'isotherme présente une forme similaire à celle mesurée en présence d'azote avec deux hystérèses : une première entre 0,35 et 0,6 P/P_0 et une seconde entre 0,6 et 1 P/P_0. La montée A-A' correspondant au remplissage de la microporosité à faible pression est moins marquée et étalée sur une gamme de pression plus large. Cet effet est attribué au fait que la molécule de perfluoropentane est plus grande que celle du diazote (C_5F_{12} : 1,08 nm contre 0,36 nm pour le N_2 [127]). Elle remplit donc moins facilement les petites tailles de micropores de la silice. Les deux hystérèses attribuées, comme en azote, à l'adsorption et à la désorption dans les mésopores et dans les espaces interparticulaires sont également élargies. Elles présentent notamment des branches de désorption à des pressions plus faibles que l'azote. Là encore, cet effet peut être attribué à la taille plus importante des molécules de perfluoropentane. La désorption capillaire nécessite d'appliquer des pressions plus faibles pour « forcer » ces plus grosses molécules à désorber.

Les spectres de diffusion de neutrons mesurés *in situ* durant la sorption de perfluoropentane permettent de vérifier l'interprétation des schémas de remplissage proposés par la classification IUPAC et observés dans la partie précédente en azote.

Les spectres DNPA mesurés lors de l'adsorption entre les points A et D sont présentés en Figure *III-13*.



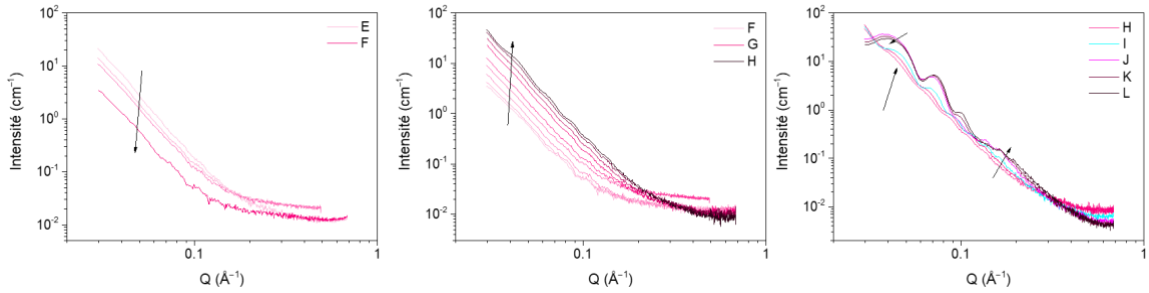
a) **b)**

Figure III-13 : Spectres DNPA mesurés des nSC durant l'adsorption de perfluoropentane dans les nSC

Comme observé précédemment en azote, une atténuation progressive des oscillations montre le remplissage de la porosité avec en B, une accentuation des oscillations entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$, suivie d'une atténuation globale de toutes les oscillations.

Les mêmes tendances observées sur les spectres lors des sorptions d'azote et de perfluoropentane suggèrent donc que le remplissage des sphères se fait selon le même schéma (cf Figure *III-9*).

La Figure *III-14* présente les spectres neutrons mesurés lors de la désorption.



a) **b)** **c)**

Figure III-14 : Spectres DNPA mesurés lors de la désorption de perfluoropentane dans les nSC

Entre les points E et H, les oscillations sont éteintes ou quasiment. Tous les pores sont remplis et la désorption attribuée à la vidange des espace interparticulaires n'a pas d'impact significatif sur les spectres DNPA, à part une augmentation du niveau global de diffusion. En revanche à partir du point H et jusqu'au point I, les oscillations se redessinent, et sont caractéristiques de la présence de nanosphères totale remplies. À partir du point J, interprété comme étant le point de la désorption capillaire sur l'isotherme, les oscillations redeviennent intenses et les petites oscillations entre 0,1 et 0,2 $Å^{-1}$ sont à nouveau visibles. Comme interprété grâce aux données DNPA lors de la sorption d'azote, ces dernières signent la présence d'une couche de perfluoropentane liquide à la surface des cœurs des nanosphères. Les points suivants montrent, comme observé en azote, une remontée de l'intensité sur les premières oscillations quand la microporosité commence à se vider.

L'évolution des données de DNPA indiquent donc que les mêmes phénomènes se produisent lors des isothermes de sorption d'azote et de perfluoropentane et donc que le schéma de remplissage illustré en Figure *III-9* est valable également pour le perfluoropentane. La modélisation des données neutrons n'a donc pas été effectuée dans ce cas. Si cela avait été mis en place, il aurait été nécessaire de remplacer la DLD de l'azote par celle du perfluoropentane à 276 K qui est de $3{,}55.10^{10}$ cm^{-2}.

Cette première expérience de sorption du perfluoropentane a donc permis d'établir que :

- Les nanosphères sont entièrement remplies et donc perméables au perfluoropentane ;
- Les molécules de perfluoropentane peuvent pénétrer les sphères par leur microporosité malgré leur taille importante ;
- Les schémas de remplissage et de vidange des sphères établis lors de la sorption d'azote sont valables également pour le perfluoropentane.

Cette expérience a été mise en place sur les poudres de nanosphères dans le but de tester la perméabilité du liquide poreux à ce gaz. Les données de référence en azote et en perfluoropentane sur la poudre étaient nécessaires pour valider la faisabilité de l'expérience en « situation simple » et afin d'avoir des résultats de référence sur le perfluoropentane qui présente non seulement la spécificité d'être liquide à température ambiante mais aussi d'avoir une DLD comparable à celle de la silice. Sur les 5 jours d'expérience qui ont été obtenus pour cette expérience à l'ILL, plus de 3 jours ont été nécessaires pour réaliser ces premières expériences et les calibrations. Il est donc resté une trentaine d'heures pour mettre en place

l'expérience avec le liquide poreux. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

III.1.4. Sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux

Malgré la complexité de la mise en place de cette expérience, il a été possible de réaliser un essai de sorption sur le **liquide poreux**.

Le liquide poreux étant très hygroscopique un dégazage a été effectué jusqu'à ce que le niveau d'incohérent sur les données de DNPA (dû à la présence des hydrogènes de l'eau sorbée) soit le plus bas possible. La Figure *III-15* présente l'isotherme d'adsorption et de désorption du perfluoropentane dans le liquide poreux. Il apparait qu'aucune hystérèse n'est présente autour de P/P_0=0,5. Seule une hystérèse verticale ressemblant à une isotherme de Type V selon la classification IUPAC [129] est présente. Ce type d'isotherme peut être rencontré lors de l'adsorption d'eau sur des surfaces hydrophobes. Cela signifie que des interactions moléculaires ont lieu entre le gaz et le matériau mais qu'il n'y a pas de sorption de perfluoropentane dans les pores du solide. D'après les données obtenues avec ce gaz dans les nanosphères de silice, la localisation aux fortes pressions de cette hystérèse serait liée à la sorption du gaz dans les espaces interparticulaires entre les nanosphères composant le liquide et non dans les micro et mésopores des nanosphères de silice.

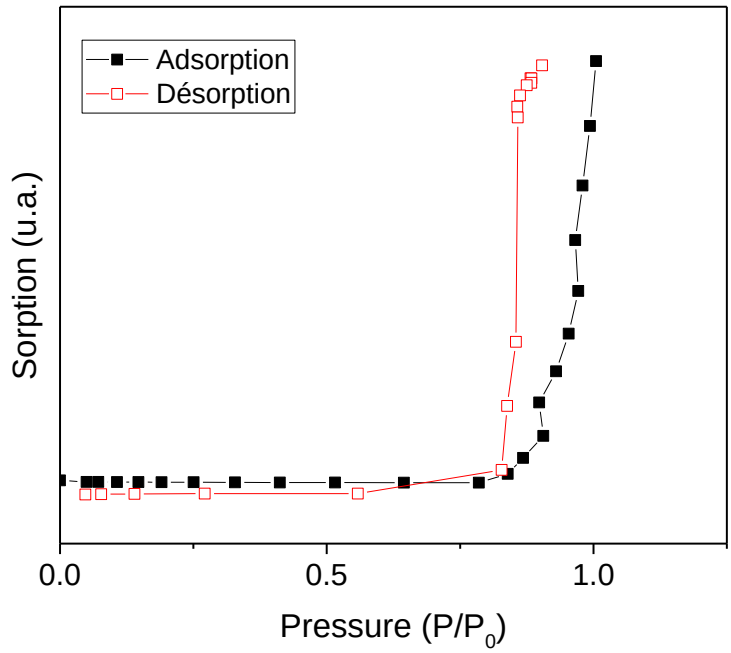


Figure III-15 : Isotherme d'adsorption-désorption de perfluoropentane sur du liquide poreux LP

Afin d'expliquer ce comportement plusieurs hypothèses peuvent être proposées :

- Le LP n'est pas complétement dégazé et de l'eau est encore présente, rendant les pores inaccessibles ;
- Le LP n'est pas perméable au gaz, il ne peut pas accéder à sa porosité. Les molécules de gaz s'accumulent donc autour du matériau formant cet isotherme de type V.

Les données neutrons acquises lors de cette expérience de sorption sont également décevantes. En effet, comme présenté sur la Figure *III-16*, l'intensité diffusée par le matériau n'a pas permis d'observer d'oscillations caractéristiques du liquide poreux.

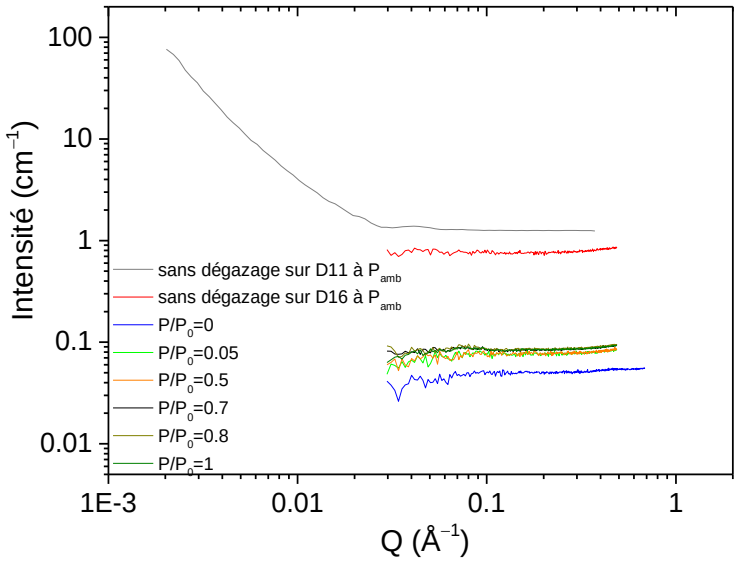


Figure III-16 : Spectres DNPA obtenus pendant le dégazage et la sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux

Ce problème peut être expliqué par plusieurs raisons :

- afin de remplir la cellule neutrons, un volume important de matériau a dû être utilisé ce qui a nécessité de mélanger plusieurs lots de synthèse. Ceci a eu pour effet d'augmenter la polydispersité de l'échantillon mesuré et de diminuer l'intensité de ses oscillations ;
- un dégazage probablement insuffisant, a laissé une quantité d'eau dans l'échantillon qui s'est traduit par un niveau de signal incohérent important devant les oscillations à mesurer ;
- la gamme d'angle de la ligne D16 sur laquelle cette expérience a été réalisée ne permet pas d'atteindre les petits angles où le signal du liquide poreux est le plus intense (contrairement à la ligne D11 qui est utilisée dans la suite de ce chapitre).

Cependant en zoomant ces données (Figure *III-17*), un léger pic semble apparaître avant 0,1 Å^{-1}. Ce dernier pourrait être attribué à la présence de domaines de perfluoropentane adsorbé

dans les couronnes de PEG aux très fortes pressions. En effet, un pic comparable a été observé dans le liquide poreux en présence de solution aqueuse. Cette étude est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

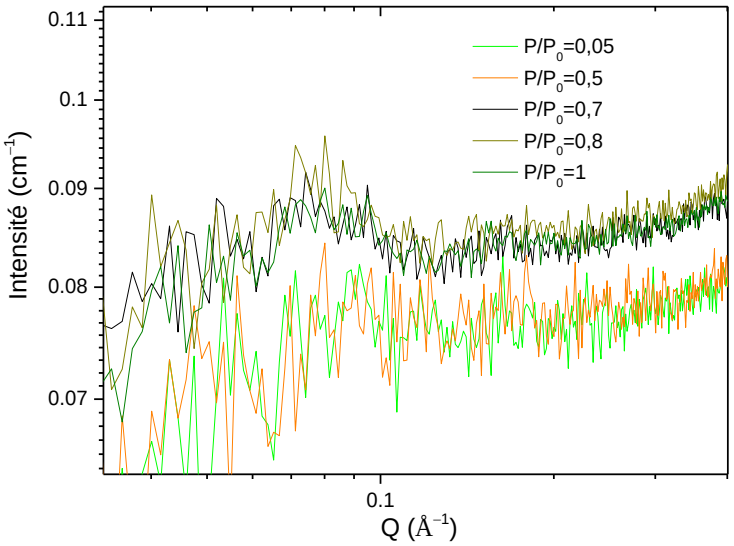


Figure III-17 : Spectres DNPA acquis durant la sorption de perfluoropentane dans le liquide poreux

En conclusion, la sorption de gaz dans le liquide poreux n'a pas donné de résultats exploitables lors de cette tentative. Cependant, cette expérience a permis de mettre à jour un grand nombre de paramètres et de contraintes essentiels à prendre en compte pour qu'elle soit un succès. En particulier, un dégazage plus long devra être appliqué pour assurer une vidange de la potentielle eau contenue dans les pores du liquide poreux. Un grand volume d'échantillon provenant d'un même lot de synthèse devra également être utilisé pour assurer une monodispersité et une concentration de coquilles de silice suffisantes. Enfin, cette expérience devra être réalisée sur une ligne neutron permettant d'atteindre des valeurs de Q plus petites afin de mieux suivre l'extinction du signal aux petits angles.

Une nouvelle expérience sera donc proposée à l'ILL dès que ce sera possible (après sa fermeture pour mises à jour), afin d'évaluer la perméabilité du LP mais aussi d'étudier celle des nanosphères greffées par des organosilanes et des coquilles greffées par des thiols.

Conclusion de la partie I du Chapitre III

Dans cette partie I du chapitre III dédiée à la diffusion de neutrons aux petits angles, une expérience originale de sorption couplée à de la diffusion de neutrons a été présentée. La mise en place expérimentale de cette expérience a été détaillée. L'expérience de sorption a été préparée en amont afin d'être maîtrisée lors de l'expérience avec faisceau de neutrons. L'azote et le perfluoropentane ont été sélectionnés car ils ont des valeurs de densités de longueur de diffusion proches de celle de la silice permettant ainsi d'éteindre le contraste en diffusion.

Une première expérience test a été réalisée avec la poudre de nSC et l'azote. Cette expérience a permis de vérifier que les sphères étaient perméables et se remplissaient. Des schémas de remplissage et de vidange des nanosphères lors de l'adsorption et de la désorption d'azote ont pu être proposés.

La deuxième expérience visant à vérifier la pertinence du choix du perfluoropentane pour la sorption dans le liquide poreux a été faite avec la poudre de nSC. Il a été montré que, comme pour l'azote, les sphères sont perméables et que le perfluoropentane entre et sort des sphères selon le même schéma que celui proposé pour l'azote.

Enfin, un premier test a pu être réalisé sur le liquide poreux. Si le fait que le liquide poreux soit perméable n'a pu être prouvé, cette expérience a permis de déterminer les paramètres importants à maîtriser pour que cette expérience puisse être renouvelée avec succès. Une expérience complète sur le liquide poreux ainsi que sur les poudres greffées sera proposée prochainement à l'ILL pour conclure sur la perméabilité de ces matériaux.

La DNPA a été couplée à de la sorption de gaz pour évaluer si un gaz peut pénétrer les nanosphères de silice en poudre et celles du liquide poreux. Cependant, même si l'isotherme de sorption semble indiquer que le liquide poreux n'est pas perméable au perfluoropentane, certains paramètres étaient mal maitrisés et ne nous permettent pas de conclure quant à une potentielle perméabilité de ce matériau aux liquides. Pour évaluer la perméabilité des liquides poreux, des mesures de DNPA des matériaux en contact avec des solutions à contraste variable ont été conduites et sont présentées dans la suite de ce chapitre.

III.2. Perméabilité du matériau par mesure DNPA en présence de solvants à contraste variable

Dans cette deuxième partie, il est question d'évaluer si les matériaux, en poudre et en liquide, sont perméables aux solutions aqueuses. En effet, l'objectif final de ces travaux étant d'utiliser les liquides poreux pour extraire des métaux à partir de phases aqueuses, il est nécessaire de caractériser leur perméabilité aux solvants. Pour cela, des solutions ayant des densités de longueur de diffusion variables ont été mélangées aux nanosphères en poudre dans un premier temps, puis au liquide poreux afin de déterminer s'ils étaient perméables. Ces solutions à contraste variable permettant d'éteindre le signal de diffusion issus des porosités remplies, elles permettent également de déterminer la densité des matériaux testés et leur composition.

III.2.1. Détails de l'expérience

III.2.1.a. Principe de la mesure

Les données de DNPA présentées dans ce chapitre ont été mesurées à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble en collaboration avec Sylvain Prévost. La ligne D11 illustrée sur la Figure *III-18* permet d'accéder à des vecteurs d'onde Q allant de 0,003 à 1 $Å^{-1}$. Les neutrons arrivent sur l'instrument via la source froide verticale du réacteur à haut flux de l'ILL, laquelle est située à 100 m de l'instrument et à 140 m de la position échantillon. Pour accéder à une large gamme d'angle, les mesures sont faites à plusieurs distances échantillon-détecteur.

Figure III-18 : Photographie de la ligne D11 et du tube de 40 mètres

III.2.1.b. Analyse par variation de contraste

L'objectif de ce travail étant d'utiliser les cavités du liquide poreux pour extraire des métaux en solution, il est nécessaire d'évaluer si des solutions aqueuses transportant des cations métalliques peuvent diffuser dans les coques de silice et à l'intérieur de leurs cavités internes. Pour cela, l'étude présentée dans ce chapitre consiste à mesurer le signal DNPA du liquide poreux à chaque étape de sa synthèse, en présence de solutions partiellement hydrogénées et deutérées. En faisant varier le contraste de ces solutions, cette méthode permet d'évaluer la perméabilité du matériau à la solution testée, en éteignant le signal DNPA lorsque la solution hydrogène/deutérium présente une densité de longueur de diffusion égale à celle du matériau. Pour cela, des mélanges H_2O/D_2O avec différents ratios ont été préparés.

La densité de longueur de diffusion (DLD) de la silice aux neutrons est $DLD_{SiO2} = 3{,}68.10^{10}$ cm^{-2}. Sachant que celle de l'eau hydrogénée est $DLD_{H2O} = -0{,}56.10^{10}$ cm^{-2} et que celle de l'eau deutérée $DLD_{D2O} = 6{,}39.10^{10}$ cm^{-2}, une estimation des proportions du mélange H_2O/D_2O à réaliser pour annuler le signal de la silice peut être obtenue par l'équation suivante :

$$x.DLD_{H2O} + y.DLD_{D2O} = DLD_{SiO2} \quad (1)$$

Avec x et y les proportions de chacun des composants.

Pour une silice de densité massique 2,33 g.cm^{-3}, les valeurs supposées éteindre le signal sont donc :

$$x = 0{,}39 \; et \; y = 0{,}61$$

Afin d'observer une extinction du signal DNPA en fonction du ratio H_2O/D_2O, plusieurs ratios ont été sélectionnés autour de cette valeur mais aussi aux extremums de chacun des composants.

Les échantillons ont été réalisés dans des cellules en quartz de 2 mm d'épaisseur, dans lesquelles entre 150 et 300 µL de solution H_2O/D_2O ont été mélangés à 50 à 150 mg de matériau.

Il est important de rappeler ici que les neutrons sont également sensibles à la longueur de diffusion incohérente b_{inc} de chacun des éléments. Cette dernière produit un signal constant ne contenant aucune information structurale qui s'ajoute au signal cohérent dû à la diffusion, il s'ajoute ainsi au signal comme un bruit de fond.

La valeur de la longueur de diffusion incohérente de l'hydrogène étant très élevée devant celle du deutérium ($b_{inc}(H) = 25{,}3.10^{-15}$ m et $b_{inc}(D) = 4{,}00.10^{-15}$ m), les mesures neutrons sont couramment réalisées en remplaçant les solvants hydrogénés par des solvants deutérés. Dans

notre cas, où l'on fait varier le contraste entre nos matériaux et la solution en modifiant le ratio hydrogéné/deutéré, il sera donc nécessaire de soustraire le signal incohérent que nous noterons Ib_{inc}, aux données contenant de l'eau hydrogénée.

III.2.1.c. Mesures DNPA du liquide poreux à chaque étape de la synthèse en l'absence de solvant

Afin d'avoir une mesure référence du liquide poreux et des matériaux issus de chacune des étapes de sa synthèse, ces derniers ont d'abord été mesurés secs en l'absence de solution. Les spectres des matériaux notés nSC, nSC-SH, nSCgreffées, LP et LP-SH sont présentés sur la Figure *III-19* avec les courbes ajustées.

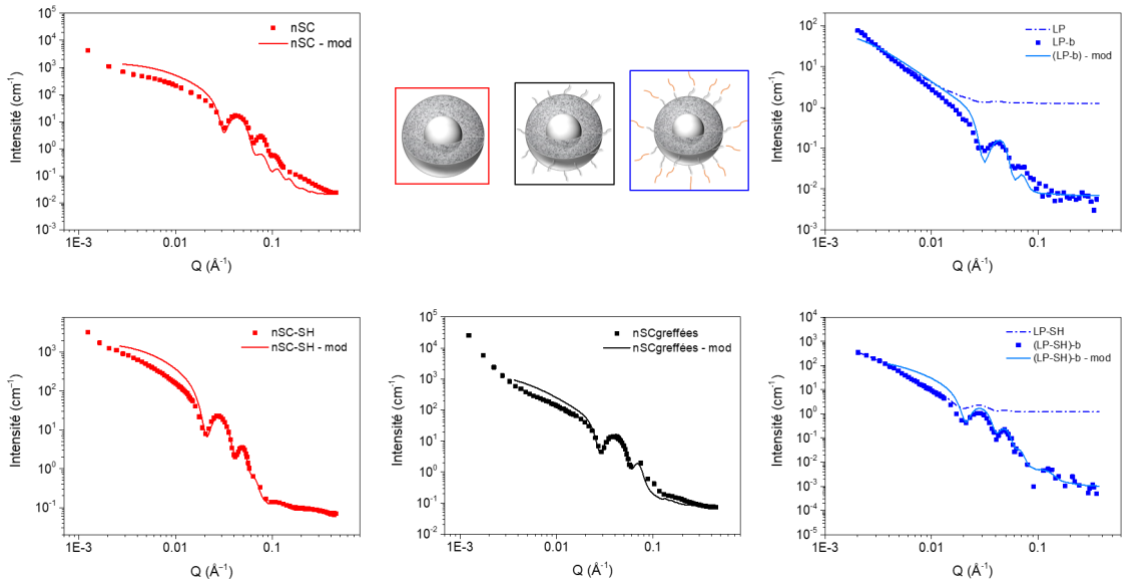


Figure III-19 : Spectres DNPA mesurés et ajustés des matériaux obtenus à chacune des étapes de la synthèse du liquide poreux

L'ajustement des données a été effectué avec une méthodologie similaire à celle adoptée au chapitre II pour l'ajustement des données de DXPA, en modifiant les densités de longueur de diffusion par celles attendues pour les neutrons. Comme au chapitre précédent, les valeurs des tailles et de densité de silice initiales ont été fixées grâce à l'analyse des images MET et aux résultats de sorption d'azote, puis ajustées via le logiciel SasView 5.0.4..

Pour les coquilles non greffées nSC, l'ajustement a été effectué en considérant un cœur vide, aucun solvant autour des sphères et une densité de longueur de diffusion de $3{,}45.10^{10}$ cm^{-2} pour la couronne de silice. Cette DLD a été déterminée en prenant celle d'une silice dense avec 5% de porosité comme suggéré par les résultats de sorption d'azote obtenus au chapitre II. La

taille et la polydispersité des coquilles ainsi qu'un facteur de structure de sphères dures collantes ont été ajustés afin de reproduire au mieux le spectre expérimental.

L'ajustement des nSC-SH a été effectué en accord avec les résultats détaillés en III.2.2.b, supposant que la coquille n'était pas entièrement vidée au vu de la DLD globale du matériau ($1{,}60.10^{10}$ cm^{-2}). Ainsi, un cœur rempli d'organiques de synthèse a été intégré à l'ajustement.

Pour les nSCgreffées, le même raisonnement que pour les nSC a été suivi en ajoutant un solvant organique pour représenter la couronne d'organosilanes présente autour de la coquille de silice.

Enfin, les ajustements des liquides poreux (LP et LP-SH) ont été conduits en partant des paramètres obtenus pour les matériaux solides correspondants aux mêmes lots (tailles de sphères et densités de longueur de diffusion). Un solvant organique a été ajouté pour modéliser la couronne de PEG greffées ioniquement. Comme au chapitre II, un facteur d'échelle a dû être appliqué pour simuler la faible quantité de sphères de silice présente dans ces échantillons.

Tous les paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau *III-2*.

Tableau III-2 : Paramètres d'ajustements des courbes expérimentales références : nSC, nSC-SH, nSCgreffées, LP et LP-SH

Échantillon	Facteur de forme « Core-multiShell Sphere »						
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur1	dld couronne1
nSC	0,02	1	59	0	0	66	3,46
nSC-SH	0,08	1	120	0,65	0	72	1,60
nSCgreffées	0,08	1	75	0	0,5	55	3,46
(LP)-b	0,007	0,01	70	0	-0,08	58	3,46
(LP-SH)-b	0,001	0,1	120	0,65	-0,08	72	1,60

Échantillon	Polydispersité		Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E1	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC	0	0,2	0,11	0,01	0,15
nSC-SH	0,12	0,12	0,07	0,05	0,15
nSCgreffées	0,1	0,2	0,12	0,1	0,13
(LP)-b	0,1	0,15	0,07	0,1	0,099
(LP-SH)-b	0,1	0,15	0,12	0	0,099

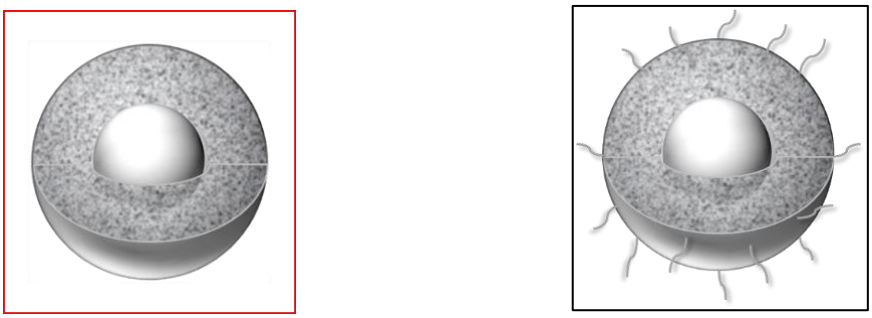
Les paramètres ajustés sont cohérents avec ceux obtenus au chapitre II par l'ajustement des données de DXPA. Les légères variations de taille observées sont liées au fait que les échantillons utilisés pour la DXPA et la DNPA proviennent de lots de synthèses différents.

Ces résultats permettent d'avoir un signal référence du matériau à chaque étape de sa synthèse et en l'absence de solvant. Cela permettra de mettre en évidence et d'interpréter les

variations de signal observées pour ces mêmes matériaux lorsqu'ils sont immergés dans des solutions à contraste variable.

III.2.2. Caractérisation des sphères creuses en présence de solutions aqueuses à contraste variable.

Cette partie se concentre sur la caractérisation de la perméabilité aux solutions des sphères solides à chaque étape de leur synthèse: **nSC** après calcination, **nSC-SH** après lavage par Soxhlet et **nSCgreffées** après calcination et greffage d'organosilanes en surface de la silice. La Figure *III-20* représente schématiquement les sphères cœur-couronne greffées ou non qui sont caractérisées dans cette partie.



a) **b)**

Figure III-20 : a) Dessin d'une nanosphère nSC ou nSC-SH ; b) Dessin d'une nanosphère nSCgreffée

III.2.2.a. Perméabilité des sphères calcinées

La première étape de la synthèse amène à un matériau creux après calcination des organiques ayant formés le cœur de la sphère. Afin de réaliser l'expérience de variation de contraste, la poudre de nSC a été mise en contact avec des solutions de H_2O-D_2O avec des ratios volumiques de D_2O allant de 40 à 100% de D_2O tels que :

$$x(\%)_{D2O} = \frac{V_{D2O}}{V_{D2O} + V_{H2O}} * 100 = \frac{V_{D2O}}{V_{total}} * 100 \qquad (2)$$

Avec $\boldsymbol{V_{D2O}}$ et $\boldsymbol{V_{H2O}}$ les volumes respectivement d'eau deutérée et d'eau à ajouter à la solution au volume total $\boldsymbol{V_{total}}$ fixé avec le ratio **x** en % de D_2O choisi.

La Figure *III-21* présente les spectres DNPA obtenus. L'encart représente la variation d'intensité diffusée aux petits angles en fonction du ratio de D_2O dans la solution. Le spectre noir correspondant à la poudre de nSC sèche sans solution a été tracé sur cette figure pour mettre en évidence la variation du signal en présence de solution aqueuse.

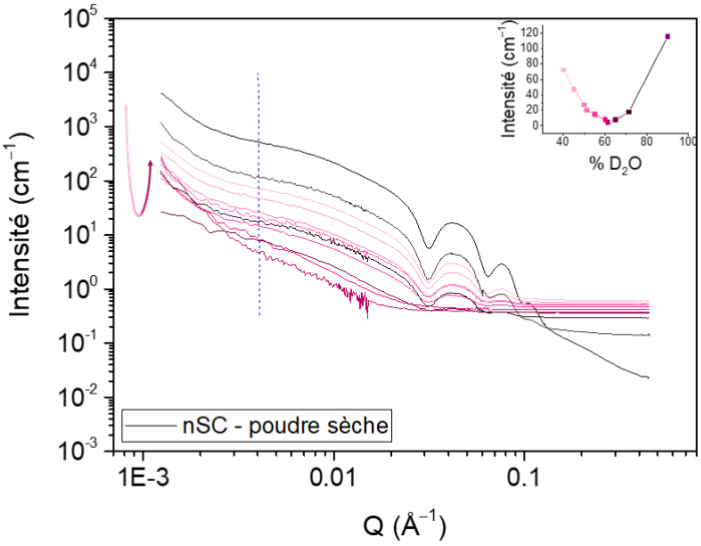
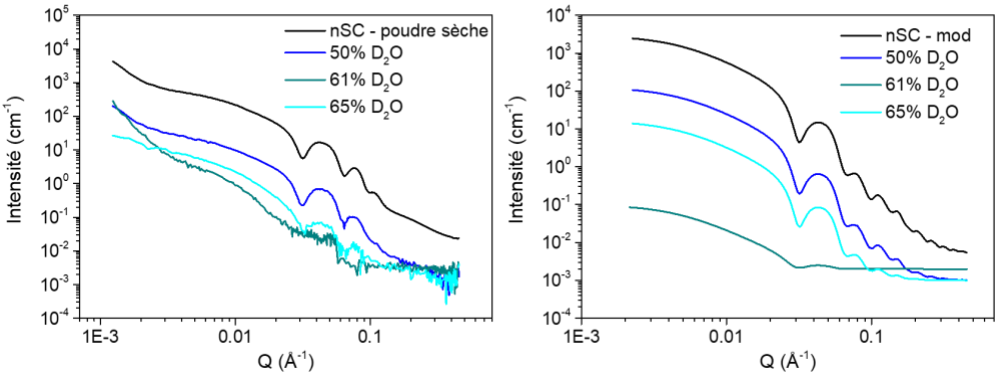


Figure III-21 : Spectres DNPA mesurés des nanosphères creuses calcinées nSC à plusieurs ratios H_2O-D_2O

L'évolution de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction du ratio de D_2O (trait pointillé et encart) montre un minimum pour le ratio 61% de D_2O, ce qui indique que cette solution permet d'atténuer le signal diffusé et d'éteindre complétement les oscillations dues aux coquilles de silice. En injectant cette valeur dans l'équation (1), il est possible d'estimer que le matériau considéré, nSC, a une densité de longueur de diffusion de $3{,}68.10^{10}$ cm^{-2}. Cette valeur correspond à une silice dense, le matériau est donc bien constitué à 100% de silice et de porosité remplie par la solution. L'extinction du signal des coquilles de silice montre ici que ces dernières sont perméables à une phase aqueuse. Le signal résiduel présent aux petits angles au ratio d'extinction, peut être attribué à des espaces résiduels entre les agglomérats de coquilles qui ne seraient pas complétement remplis de solution aqueuse.

Afin de valider ces interprétations qualitatives, des courbes DNPA ont été simulées et comparés aux données expérimentales auxquelles a été soustrait le signal incohérent dû à la forte quantité d'hydrogènes apportés par les solutions contenant de l'eau hydrogénée (Figure *III-22*). Les tailles du cœur et de la couronne des particules ont été fixées en considérant les valeurs ajustées pour les nSC sèches.



a) **b)**

Figure III-22 : Spectres DNPA des nSC à des ratios proches de l'extinction : a) courbes mesurées ; b) courbes calculées

Pour chaque échantillon, les spectres DNPA modélisés ont été calculés avec les densités de longueur de diffusion correspondant aux différents ratios x(D_2O) introduits, en considérant que la solution est présente autour des sphères (dld_solvant), dans la cavité interne des coquilles (dld_coeur) ainsi que dans la microporosité de la coquille de silice (dld_couronne). La valeur de dld_couronne a été calculée en prenant 95% de silice dense et 5% de porosité remplie de solution aux différents ratios. Tous les paramètres utilisés pour calculer les courbes DNPA sont présentés dans le Tableau *III-3*. Les courbes calculées avec ces paramètres sont tracées dans la Figure *III-22*b.

Tableau III-3 : Paramètres de modélisation des courbes expérimentales des nSC en contact avec les solutions à différents ratios de H_2O-D_2O

Échantillon	Facteur de forme « Core-multiShell Sphere »						
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur	dld couronne
nSC	0,005	1	59	0	0	66	3,45
50% D_2O	0,001	1	59	2,91	2,91	66	3,63
61% D_2O	0,002	1	59	3,70	3,70	66	3,68
65% D_2O	0,001	1	59	3,96	3,96	66	3,70

Échantillon	Polydispersité		Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E1	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC	0	0,2	0,11	0,01	0,15
50% D_2O	0	0,2	0,11	0,01	0,12
61,36% D_2O	0	0,2	0,11	0,01	0,12
65% D_2O	0	0,2	0,11	0,01	0,12

Il apparait qu'en considérant que la solution aqueuse pénètre dans les différentes porosités des coquilles, il est possible de reproduire l'évolution de l'intensité diffusée observée

expérimentalement. Si l'ajout de solvant dans le cœur permet de simuler les résultats expérimentaux, cela confirme l'interprétation des courbes expérimentales : les coquilles se remplissent et le cœur est accessible.

Ainsi, la modélisation de ces données a permis de montrer que :

- Les coquilles sont formées de silice pure ;
- Les coquilles sont perméables, c'est-à-dire que la microporosité est ouverte et que le **cœur est accessible**.

III.2.2.b. Perméabilité des sphères après traitement par Soxhlet

Afin d'éviter la calcination qui retire non seulement les molécules de F127 de l'intérieur des coquilles mais aussi les groupements fonctionnalisants thiols introduits par co-condensation au moment de la synthèse, les nanosphères ont été lavées par Soxhlet. Cette méthode qui consiste à mettre l'échantillon sous reflux d'éthanol est reconnue pour permettre d'éliminer les tensioactifs structurants lors de la synthèse de silices mésoporeuses, tout en conservant les groupements fonctionnalisants initialement greffés par synthèse directe [130]. Cependant, comme illustré en Figure *II-25* au chapitre précédent, les analyses infrarouges montrent la présence d'organiques résiduels dans les échantillons lavés par Soxhlet, ce qui indique que les échantillons ne sont pas entièrement vidés.

Afin d'évaluer la perméabilité des sphères après traitement par Soxhlet, des solutions de H_2O-D_2O avec des ratios de D_2O allant de 5 à 100% ont été mélangées à la poudre de nanosphères. La Figure *III-23* présente les spectres DNPA mesurés sur ces échantillons. Comme pour les sphères calcinées, le spectre des nSC-SH sèches est représenté en noir.

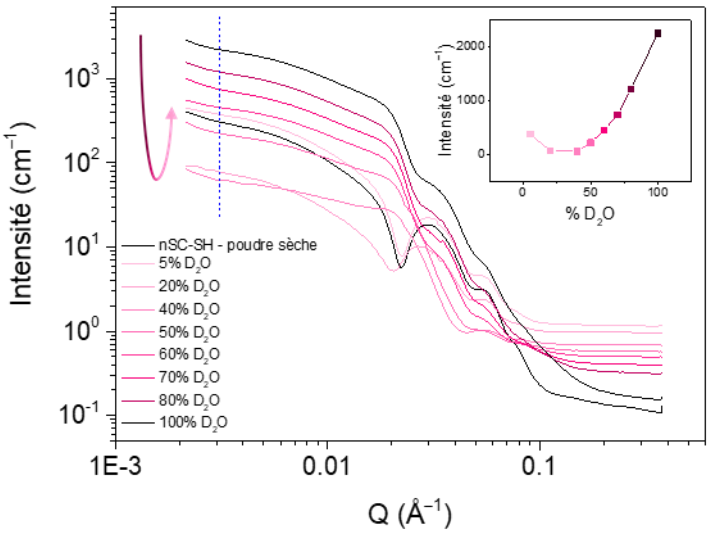
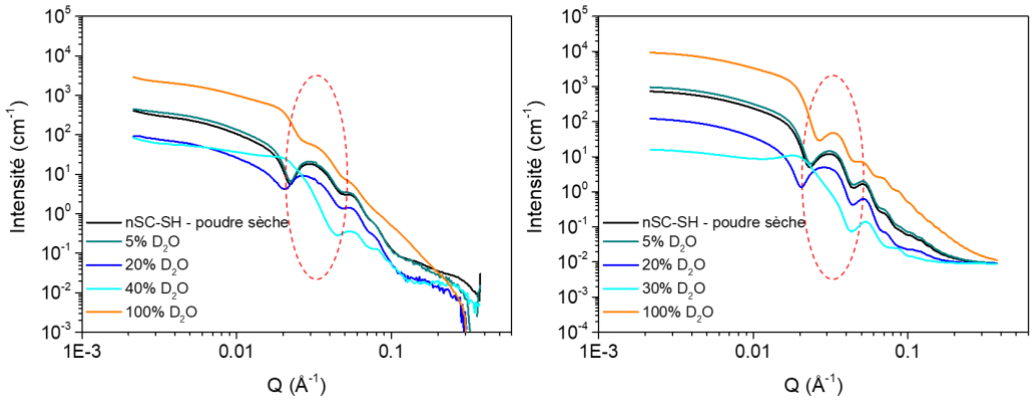


Figure III-23 :Spectres DNPA mesurés des nanosphères lavées par Soxhlet nSC-SH à différents ratios H_2O-D_2O

Lors de la variation de ratio, la remontée aux petits angles passe par un minimum d'intensité, pour un ratio de D_2O de 31% (voir encart de la Figure *III-23*). Cependant l'extinction n'est pas totale à 20 et 40% de D_2O puisque des oscillations restent visibles.

La Figure *III-24*a représente les spectres expérimentaux du matériau après soustraction de l'incohérent pour quelques ratios de D_2O correspondant aux principales évolutions d'intensité. La Figure *III-24*b illustre les courbes de DNPA calculées pour ces mêmes ratios.



a) **b)**

Figure III-24 : Spectres DNPA des nSC-SH à des ratios proches de l'extinction : a) courbes mesurées ; b) courbes calculées

Les paramètres utilisés pour modéliser l'expérience sont recensés dans le Tableau *III-4*. Le matériau nSC-SH a d'abord été ajusté sec. Puis les tailles de cœur et d'épaisseur de coquilles

ont été maintenues constantes et les valeurs de DLD du solvant ont été variées selon les ratios de D_2O correspondants à chaque mesure.

Tableau III-4 : Paramètres d'ajustement utilisés pour les nSC-SH (tailles en Å et DLD $10^{-6}Å^{-1}$)

Échantillon	Facteur de forme « Core-Shell Sphere »						
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur	dld couronne
nSC-SH	0,009	1	105	0,65	0	70	1,60
5% D_2O	0,009	1	105	0,65	-0,21	70	1,60
20% D_2O	0,009	1	105	0,65	0,83	70	1,60
30% D_2O	0,009	1	105	0,65	1,60	70	1,60
100% D_2O	0,009	1	105	0,65	6,39	70	1,60

Échantillon	Polydispersité		Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC-SH	0,10	0,20	0,20	0,05	0,20
5% D_2O	0,10	0,20	0,20	0,05	0,20
20% D_2O	0,10	0,20	0,20	0,05	0,20
40% D_2O	0,10	0,20	0,20	0,05	0,20
100% D_2O	0,10	0,20	0,20	0,05	0,20

Comme le montre la Figure *III-24*, les courbes modélisées permettent de reproduire l'atténuation de l'oscillation expérimentale entourée à 0,03 $Å^{-1}$ ainsi que les différentes évolutions d'intensité observées pour tous les ratios de D_2O. Cette simulation confirme également la valeur de la DLD de la couronne établie plus haut.

Pour reproduire ce comportement, il a été nécessaire de simuler le remplissage des coquilles en considérant :

- un cœur rempli d'organiques (avec une densité de longueur de diffusion de $0{,}65.10^{10}$ cm^{-2} correspondant au TMB) ;
- une couronne ayant une DLD de $1{,}60.10^{10}$ cm^{-2}.

La modélisation des données a donc permis d'établir que le signal éteint était celui de la couronne des nanosphères et que le cœur était encore rempli d'organiques (de TMB et de F127). Le minimum d'intensité à 31% de D_2O indique, d'après l'équation (1), que l'échantillon est « éteint » pour une DLD moyenne de la couronne de $1{,}60.10^{10}$ cm^{-2}. Cette valeur, éloignée de celle de la silice pure ($3{,}68.10^{10}$ cm^{-2}) suggère qu'une partie des organiques inhérents à la synthèse (brins hydrophile des F127) est également présente dans les coquilles des nanosphères.

Connaissant les DLD des différents constituants de la silice, il est donc possible d'exprimer la DLD moyenne de la coquille en fonction des fractions volumiques x, y et z de micropores vides, de micropores remplis de F127 et de silice :

$$< DLD_{couronne} > = \ xDLD_{micropores\ vides} + yDLD_{F127} + zDLD_{SiO2} \quad (3)$$

Avec

$$DLD_{micropores\ vides} = 0 \quad et \quad x + y + z = 1 \leftrightarrow z = 1 - x - y \quad (4)$$

$$< DLD_{couronne} > = \ yDLD_{F127} + (1 - x - y)DLD_{SiO2} \quad (5)$$

Avec application numérique des valeurs des DLD :

$$y = 0{,}63 - 1{,}12x \quad (6)$$

Il est donc possible d'estimer la fraction volumique de la coquille occupée par du F127 (y) en fonction de celle des micropores (x) grâce à l'équation (6).

$$Si\ x = 0, y = 0{,}63, z = 0{,}37\ ; < DLD_{couronne} > = 1{,}6$$
$$Si\ x = 0{,}1, y = 0{,}52, z = 0{,}38\ ; < DLD_{couronne} > = 1{,}76$$
$$Si\ x = 0{,}2, y = 0{,}40, z = 0{,}40\ ; < DLD_{couronne} > = 1{,}92$$

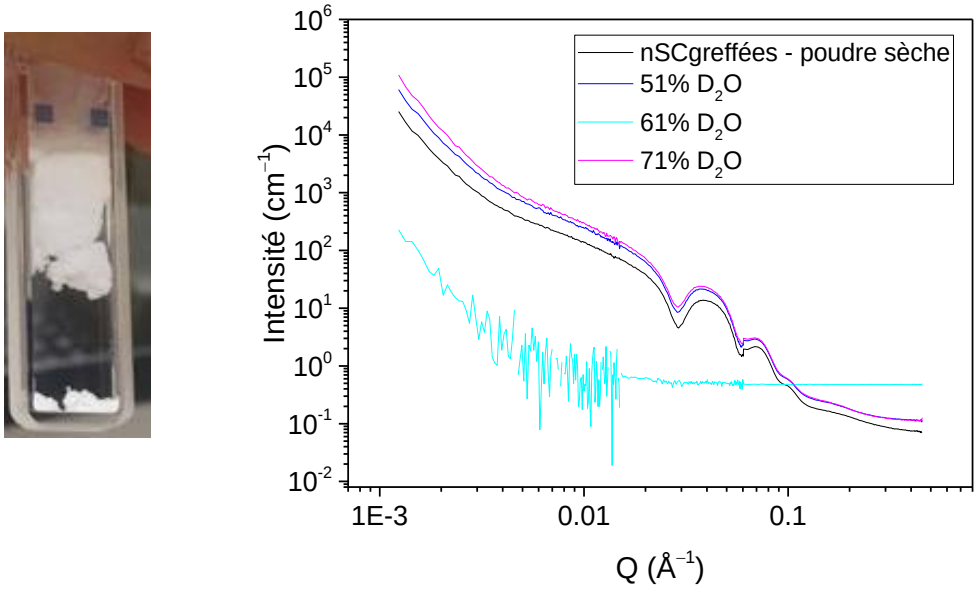
Plusieurs valeurs de $< DLD_{couronne} >$ ont été calculées et montrent que la DLD de la couronne de $1{,}60.10^{10}$ cm^{-2} ne peut être retrouvée que pour une fraction de micropores vide de 0. Cette estimation permet également de montrer que la fraction de micropores dans la coque de silice non vidée est de 63%, ce qui est très grand comparé à la microporosité de 5% des coquilles de silice estimée après la calcination. Cette grande différence est attendue, en effet l'élimination du tensioactif structurant par calcination est connue pour induire une contraction importante du réseau de silice et de la microporosité.

Ainsi, la diffusion des neutrons a permis d'établir que :

- Les nSC-SH étudiées lors de cette expérience neutrons ne sont pas vidées par le traitement Soxhlet qui leur a été appliqué ;
- La porosité n'a pas été libérée, les coquilles ne sont pas perméables ;
- Les mesures neutrons permettent de plus d'estimer en détail la fraction d'organiques qui a pu être extraite par le traitement Soxhlet. Ici, les cœurs ainsi que les coquilles sont totalement remplis d'organique avec une **couronne constituée de 63% de F127 et de 37% de silice**.

III.2.2.c. Perméabilité des sphères greffées

Les coquilles greffées nSCgreffées sont issues des coquilles nSC calcinées et du greffage covalent d'organosilanes à la surface de la coquille de silice. Ces greffons ne sont pas visibles en MET mais rendent visiblement les poudres de coquille hydrophobes. Pour cette raison, les coquilles n'ont pas pu être mélangées de manière homogène aux solutions lors des expériences DNPA (Figure *III-25*a). Bien que les résultats soient difficilement exploitables et peu reproductibles, la Figure *III-25*b illustre les résultats obtenus.



a) **b)**

Figure III-25 : a) Photographie d'une cellule contenant des nSCgreffées et une solution H_2O-D_2O ; b) Spectres DNPA mesurés des nSCgreffées

L'absence de signal incohérent aux grandes angles (significatif de la présence d'atomes hydrogénés) et la similitude entre le spectre du matériau sec (en noir) et des ratios 50 et 70% de D_2O (bleu et rose) montrent que les solutions n'ont pas été au contact des sphères et que ce sont des sphères sèches que le faisceau de neutrons a traversé.

Cependant, un échantillon mesuré au ratio de 61% de D_2O semble avoir été en contact avec la solution et avoir été rempli, puisque le signal diffusé est dans ce cas quasiment éteint. Il est impossible d'estimer si ce ratio correspond au maximum d'extinction pour ce matériau. Cependant, le signal éteint étant très similaire à celui observé pour les coquilles éteintes et non greffées, ce résultat pourrait indiquer que les sphères une fois greffées peuvent se remplir. Cette mesure nécessiterait d'être reproduite en contrôlant précisément les conditions et le temps de mélange permettant de rendre le solvant accessible aux coquilles.

Ces résultats n'étant interprétables que qualitativement, aucun ajustement des données de nSCgreffées avec solution de contraste n'est proposé.

En conclusion, malgré des résultats expérimentaux non reproduits, cette partie suggère que les coquilles sont perméables aux solvants même après greffage alors qu'elles n'étaient pas perméables aux gaz dans le chapitre II.

III.2.3. Caractérisation du liquide poreux

Afin de s'assurer que le liquide poreux est utilisable pour l'extraction de métaux en solution aqueuse, sa perméabilité a également été testée par diffusion de neutrons et variation de contraste. La Figure *III-26* illustre les sphères constituant le liquide poreux des deux matériaux **LP** et **LP-SH** étudiés dans cette partie.

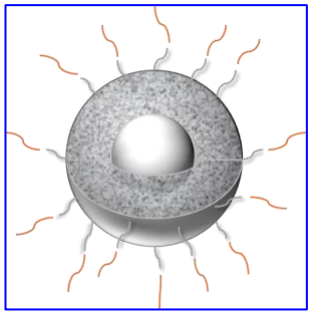


Figure III-26 : Dessin du liquide poreux (LP ou LP-SH)

III.2.3.a. Perméabilité du liquide poreux

Dans un premier temps, le liquide poreux LP, issu des nanosphères calcinées a été testé en variation de contraste afin de déterminer sa perméabilité.

Les spectres DNPA du LP sec et en présence des solutions H_2O-D_2O à contraste variable sont présentés en Figure *III-27*.

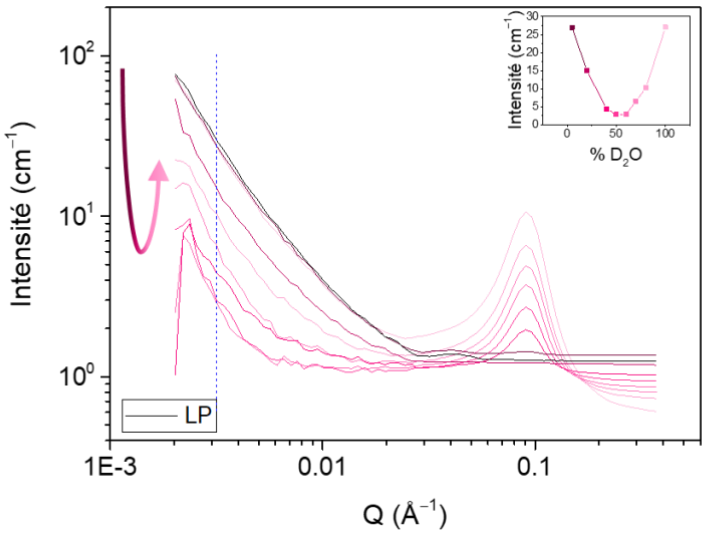
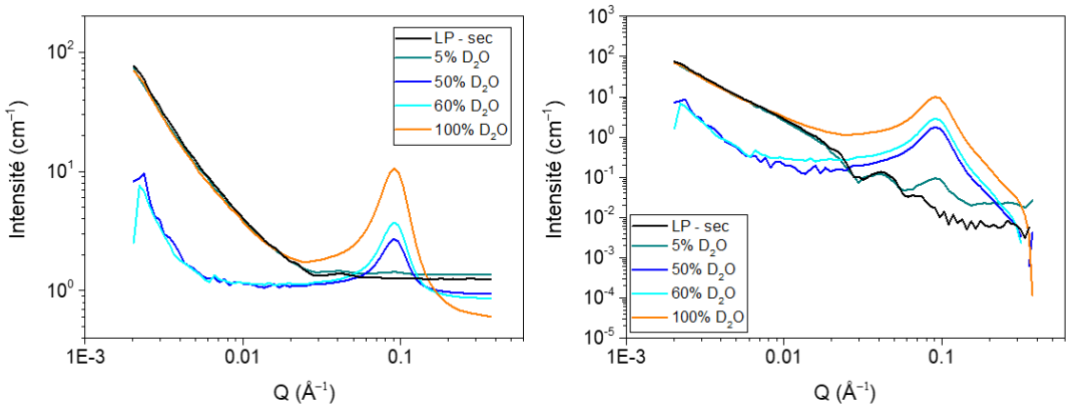


Figure III-27 : Spectres DNPA mesurés du LP à différents ratios H_2O-D_2O

En considérant l'intensité à 0,08 Å^{-1}, un minimum est observé à 54% de D_2O (voir encart de la figure). Cette valeur correspond à une densité globale du matériau de $3{,}20.10^{10}$ cm^{-2}. Cette valeur inférieure à celle d'une silice pure ($DLD_{SiO2}=3{,}68.10^{10}$ cm^{-2}) est cohérente avec le fait que le LP est composé d'une grande quantité d'organiques qui ont une DLD inférieure à celle de la silice.

Le premier résultat important de cette expérience est donc que le liquide poreux est en grande partie perméable à une solution aqueuse puisque l'intensité baisse lorsqu'on le mélange aux solutions de contraste. Pour évaluer si une partie des coquilles reste non remplie par la solution aqueuse, il faut analyser en détail les données de DNPA au maximum d'extinction. Puisque le signal résiduel correspond à ce qui n'est pas rempli. Afin de mieux visualiser le signal du LP au ratio d'extinction, le signal d'incohérent dû aux éléments deutérés a été soustrait (Figure *III-28*).



a) **b)**

Figure III-28 : Spectres DNPA mesurés du LP à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait

On observe cependant, avant et après soustraction de l'incohérent, la présence d'un pic à 0,2 $Å^{-1}$, qui n'était pas présent pour les matériaux en poudre et pour le LP sec et dont l'intensité augmente avec la quantité de D_2O dans les solutions aqueuses. Dès 50% de D_2O, ce pic intense se superpose aux oscillations dues au LP et rend l'analyse du signal résiduel du LP impossible.

Ce pic correspondant à une distance de corrélation de l'ordre de 6 nm a été interprété comme un pic de corrélation dû à des fluctuations de densités liées à des nanodomaines d'eau qui se formeraient dans le réseau de PEG. Afin de valider cette hypothèse, un solvant hydrotrope a été utilisé pour remplacer l'eau. En étant hydrotrope, il est attendu que ce solvant permette de solubiliser les PEG (ou puisse être solubilisé dans les PEG) sans former de nanodomaines. Le solvant hydrotrope choisi pour faire la variation de contraste est l'éthanol. Des mélanges d'éthanol hydrogéné (DLD_{EtOH} = -0,35.10^{10} cm^{-2}) et d'éthanol deutéré (DLD_{EtOD} = 6,10.10^{10} cm^{-2}) ont donc été mis en contact avec le LP dans le but d'observer l'extinction de signal sans ce pic qui cache une partie du signal du LP. La Figure *III-29* présente les résultats de cette expérience.

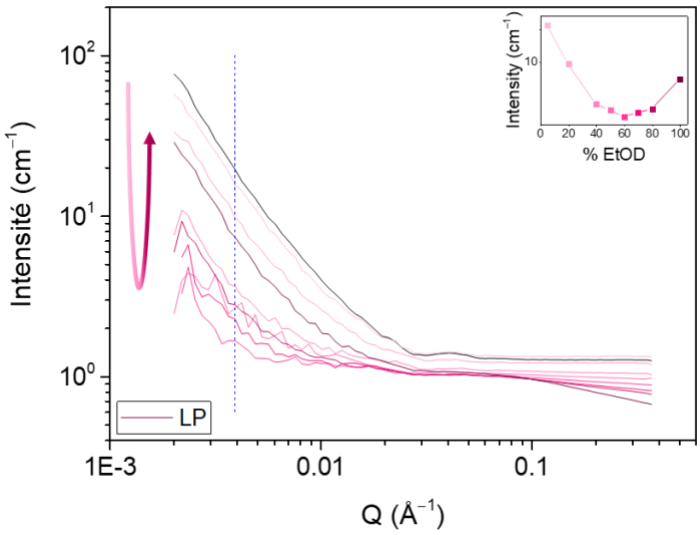


Figure III-29 : Spectres mesurés DNPA du LP à différents ratios EtOH-EtOD

Le changement de solvant a en effet permis de faire disparaitre le pic à 0,2 Å^{-1} tout en induisant une extinction de signal du LP pour un ratio de l'ordre de 60% d'EtOD. Ce ratio correspond à un matériau de DLD globale de l'ordre de 3,52.10^{10}cm^{-2}, ce qui est légèrement supérieur mais comparable à ce qui avait été estimé par l'extinction du signal par des mélanges H_2O-D_2O. Cependant le signal du LP reste faible et les oscillations peu visibles. L'incohérent a été soustrait pour améliorer l'analyse du signal pour quelques ratios de EtOD (Figure *III-30*).

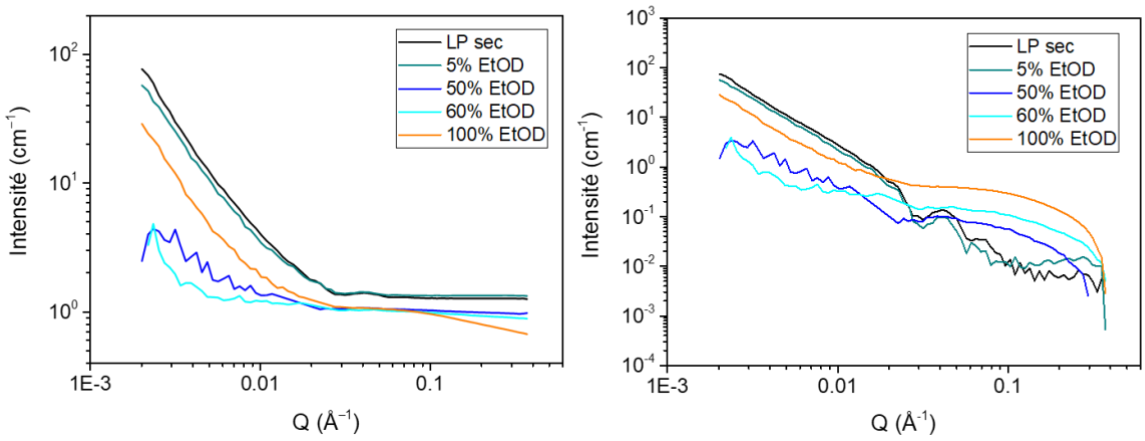


Figure III-30 : Spectres DNPA mesurés du LP à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait

À partir de 50% de EtOD, les oscillations apparues grâce à la soustraction disparaissent pour laisser place à une large oscillation entre 0,02 et 0,3 Å^{-1}. Malgré plusieurs tentatives, cette

bosse n'a pas pu être modélisée par un ajustement pour donner plus d'informations sur la structure résiduelle du LP au ratio de 60% d'EtOD.

En conclusion, le liquide poreux LP est compliqué à analyser par diffusion des neutrons, notamment parce que les oscillations caractéristiques des coquilles de silice sont peu intenses. Néanmoins, il a été possible de montrer que :

- des domaines hydrophiles/hydrophobes se forment dans la couronne de PEG lorsque le matériau est mélangé à une solution aqueuse, le solvant pénètre donc la couronne de PEG ;
- au moins une partie du matériau est perméable à l'eau et à l'éthanol puisqu'une forte diminution d'intensité a pu être observée pour une DLD du solvant proche de celle correspondant à un matériaux hybride constitué de silice et d'organique.

III.2.3.b. Perméabilité du liquide poreux doté de fonctions thiols

De la même manière que pour le liquide poreux classique, le LP-SH a été analysé. La Figure *III-31* illustre les spectres à plusieurs ratios de D_2O avant et après soustraction de l'incohérent.

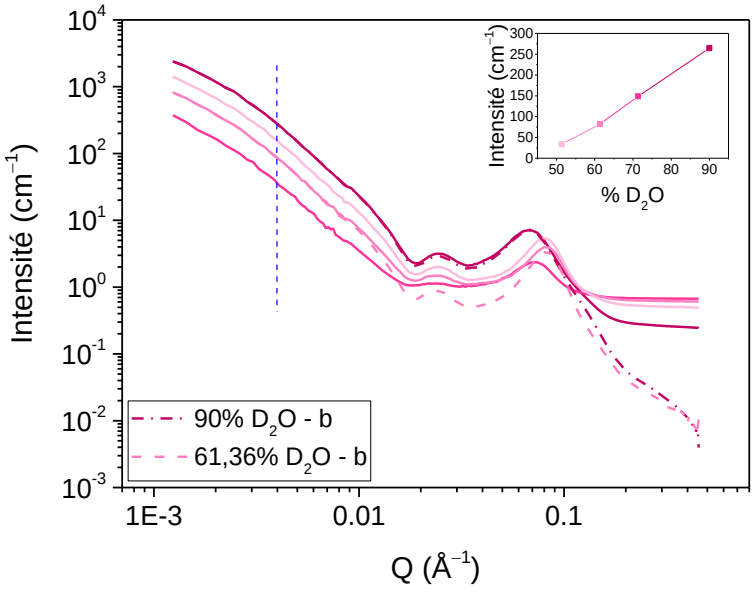


Figure III-31 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à différents ratios H_2O/D_2O avec deux ratios en soustrayant l'incohérent

Comme précédemment, les oscillations sont en partie cachées par un pic d'intensité à 0,2 $Å^{-1}$. Des ratios compris entre 50 et 90% de D_2O indiquent qu'une extinction a lieu à un ratio inférieur à 50%, ce qui correspond comme attendu à une DLD plus faible que celle de la silice.

Afin de supprimer le pic d'intensité à 0,2 $Å^{-1}$, la même méthode que précédemment a été appliquée (Figure *III-32*).

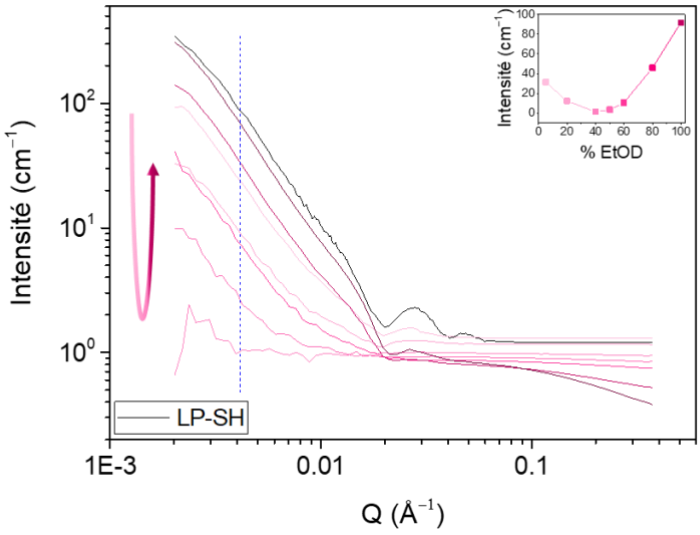
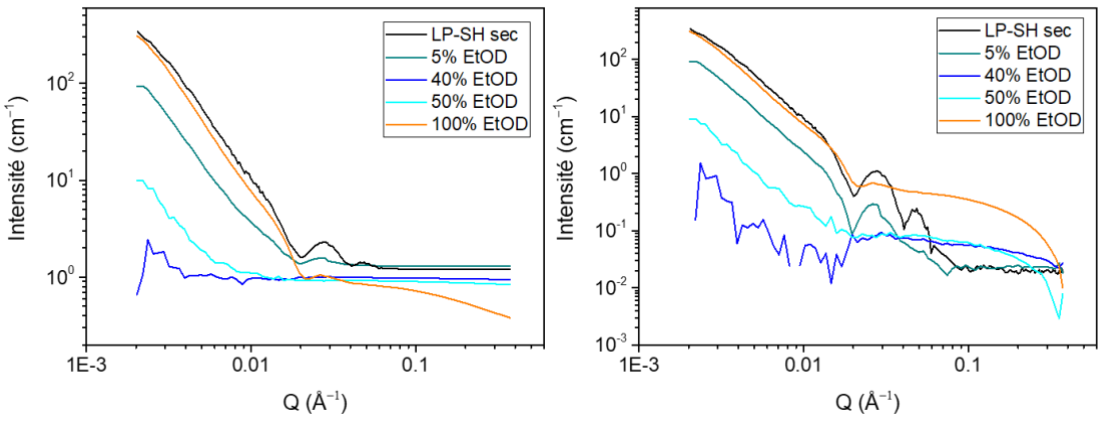


Figure III-32 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à différents ratios EtOH-EtOD

En remplaçant le mélange H_2O-D_2O par un mélange EtOH-EtOD, il a été possible de déterminer une valeur de DLD moyenne du matériau $2{,}65.10^{10}\,cm^{-2}$ correspondant à une minimum d'extinction à 40% de EtOD. La DLD estimée pour le LP-SH est donc inférieure à celle obtenue pour le LP. Ceci est cohérent avec le fait que le LP-SH possède une quantité d'organiques plus importante que le LP, non seulement parce qu'il possède des groupements fonctionnalisants mais aussi parce que comme observé précédemment, les coquilles nSC-SH dont il est formé n'ont pas été vidées de TMB et de F127 par le lavage Soxhlet. Le liquide poreux fonctionnalisé est donc partiellement perméable à une solution aqueuse et à l'éthanol. Pour analyser la structure de ce qui reste non perméable, il est nécessaire d'analyser plus en détail le spectre DNPA correspondant à des ratios proches de l'extinction.

Afin de mieux visualiser l'effet des variations de contraste sur la structure du LP-SH, , les spectres correspondant à certains ratios caractéristiques ont été soustraits de l'incohérent et sont présentés en Figure *III-33*.



a) **b)**

Figure III-33 : Spectres DNPA mesurés du LP-SH à des ratios proches de l'extinction : a) courbes brutes ; b) courbes avec incohérent soustrait

Il peut être observé que les données correspondant au ratio d'extinction de 40% ne montrent que peu de signal : seule une remontée aux petits angles après 0,02 $Å^{-1}$ est observée. Ce comportement est similaire à ce qui a été observé avec les poudres de nanosphères et semble indiquer que le liquide poreux est au moins en partie perméable au solvant.

Cependant, l'intensité diffusée par les LP étant beaucoup plus faible en l'absence de solvant que celle des poudres de nanosphères, le signal après extinction partielle ou complète est difficile à interpréter car encore moins intense.

En conclusion, tout comme pour le LP, il a été possible de montrer que le LP-SH présente des domaines hydrophiles/hydrophobes en présence de phase aqueuse, qui s'organisent dans la couronne de PEG, mais aussi, qu'une diminution d'intensité a lieu aux petits angles pour une certaine valeur de DLD qui prouve que le LP-SH est au moins en partie perméable aux solutions.

Pour tenter d'évaluer plus en détails si les extinctions des LP en présence de solvant correspondent à une perméabilité partielle ou complète du matériau, des spectres neutrons correspondant à plusieurs états de remplissage ont été simulés. Une simulation de l'effet qu'aurait 5 cinq possibilités de remplissage des pores sur les spectre de diffusion d'un liquide poreux qui serait mis en contact avec une solution aqueuse est présentée en Figure *III-34*.

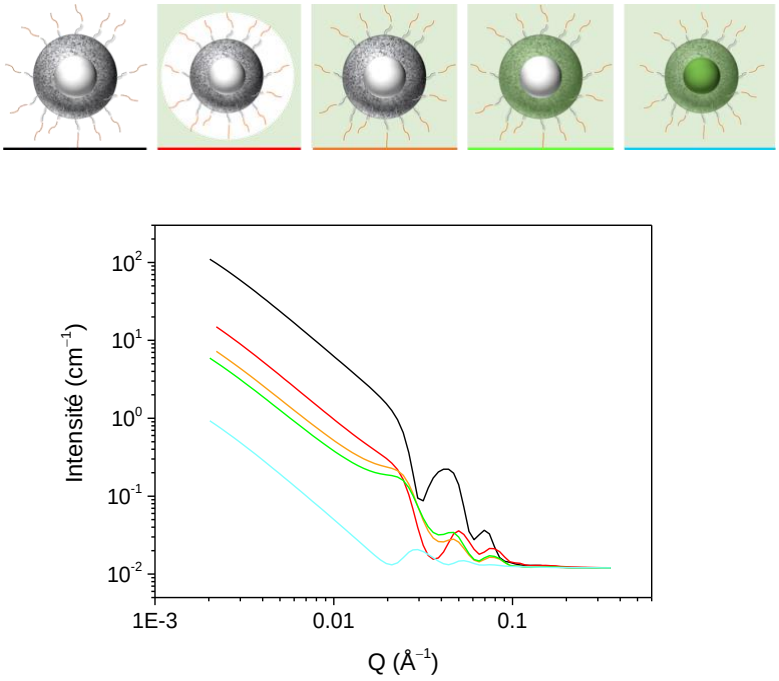


Figure III-34 :Spectres simulés de DNPA pour un LP correspondant aux remplissages illustrés sur le schéma ci-dessus

Les modélisations ont été faites avec une solution au ratio de 60% de EtOD qui correspond à un ratio qui permet d'observer les extinctions les plus importantes sur les spectres simulés. Les différentes courbes correspondent :

- en noir, un LP sec avant immersion dans la solution ;
- en rouge, un LP qui ne serait pas du tout perméable. La solution resterait autour du matériau et ne pénétrerait pas les greffons organiques ;
- en orange, un LP dont les greffons organiques seraient perméables, sans que la solution ne pénétre la coquille ;
- en vert, un LP dont la couronne organique et la coquille de silice seraient perméables ;
- en bleu, un LP complétement perméable.

La comparaison de ces courbes calculées avec les données expérimentales des différents LP étudiés (Figure *III-30* et Figure *III-33*) semble être en faveur d'un remplissage complet du matériau. En effet, la courbe simulée correspondant à un LP complétement perméable est très similaire aux courbes mesurées expérimentalement aux ratios d'extinction des liquides poreux.

Conclusion de la partie 2 du Chapitre III

Dans cette partie, il a été montré que grâce à des mesures de DNPA de nos matériaux immergés dans des solutions présentant un ratio d'hydrogène et de deutérium variable, il est possible d'**évaluer la perméabilité de ces matériaux** à des solutions aqueuses.

À la première étape de synthèse, le matériau calciné nSC est parfaitement perméable aux solutions aqueuses. Pour les coquilles nSC-SH ayant été lavées par Soxhlet afin de conserver les groupements fonctionnels greffés par synthèse directe, l'expérience a permis de prouver que les coquilles ne sont pas entièrement vidées de TMB et de F127. Il semblerait que le cœur de la coquille soit encore rempli d'organiques, il a également été montré que la totalité des micropores de la coquille est encore remplie d'organiques. La porosité n'a donc pas été libérée empêchant les solutions de pénétrer la sphère. D'autres traitements d'élimination des organiques structurant devront donc être testés pour vider la porosité des matériaux sans calciner les groupements fonctionnels greffés par synthèse directe sur la silice.

Cette expérience a par ailleurs permis de montrer qu'à partir de mesures neutrons avec variation de contraste, il est possible non seulement d'évaluer la fraction de micropores dans les coquilles mais aussi les fractions de micropores vides et remplis d'organiques.

L'étape suivante de la synthèse du LP nécessite de greffer les coquilles avec un organosilane qui présente un caractère hydrophobe. La perméabilité à une solution aqueuse de ce matériau a également été testée. Les mesures neutrons ont montré que ces coquilles calcinées et greffées par un organosilane (nSCgreffées) sont, bien qu'hydrophobes, perméables aux solutions aqueuses dans certaines conditions de mélanges qui restent à définir. Ces dernières sont visuellement hydrophobes aux premières étapes du mélange. Mais après un temps de contact suffisamment important, la solution aqueuse semble éteindre le signal neutron et donc pénétrer la porosité du matériau. Des expériences complémentaires doivent être conduites pour évaluer dans quelles conditions le mélange devient homogène ; des mesures neutrons à variation de contraste permettront d'évaluer la DLD d'extinction et donc la DLD moyenne de cet échantillon.

La perméabilité du liquide poreux a ensuite été étudiée. Il a été observé que des domaines hydrophiles et hydrophobes se forment au contact des solutions aqueuses dans les liquides poreux. Même s'il est difficile d'analyser en détail le signal résiduel des liquides poreux lorsqu'ils sont à leur maximum d'extinction, des simulations de spectres neutrons correspondant à différents états de remplissage des LP, ont indiqué que les solutions aqueuses et d'éthanol semblent pénétrer la majeure partie de la porosité du LP et du LP-SH greffé par des thiols.

Conclusion du Chapitre III

Ce chapitre a permis d'évaluer la perméabilité aux gaz et aux liquides des différents types de liquide poreux à chacune des étapes de leur synthèse grâce à des simulations des données de DNPA.

Une expérience originale couplant la sorption de gaz et la DNPA a été présentée. Elle a permis d'établir des schémas de remplissage des sphères et servira de base à des expériences futures visant notamment à déterminer la perméabilité de divers liquides poreux.

Des mesures de DNPA des matériaux immergés dans des solutions à contraste variable ont par ailleurs indiqué que les LP ainsi que les nanosphères de silice sont perméables à des phases aqueuses.

L'objectif de cette thèse était d'exploiter la porosité des liquides poreux pour extraire des éléments en solution. Le chapitre suivant présente des tests d'extraction de divers éléments d'intérêt afin d'établir la potentielle utilisation de ce nouveau matériau en tant que substitut des phases aqueuses de l'extraction liquide-liquide.

CHAPITRE IV

EXTRACTION DE MÉTAUX D'INTÉRÊT

Table des matières du Chapitre IV

Table des matières du Chapitre IV ..... - 135 -

IV. Extraction de métaux d'intérêt ..... - 137 -

IV.1. Etat de l'art de l'extraction de quelques métaux d'intérêt ..... - 137 -

IV.1.1. Extraction de l'uranium ..... - 137 -

IV.1.2. Extraction du lanthane et de l'europium ..... - 138 -

IV.1.3. Extraction par complexation sur thiols : l'or, le mercure et le plomb .....- 139 -

IV.2. Méthodes et caractérisations ..... - 140 -

IV.2.1. L'expérience d'extraction ..... - 140 -

IV.2.2. Analyse par Fluorescence X ..... - 142 -

IV.2.3. Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif ..... - 143 -

IV.2.4. Analyse par Microscope en Transmission Haute Résolution couplée à la spectroscopie à diffusion d'énergie ..... - 143 -

IV.2.5. Erreurs et incertitudes ..... - 144 -

IV.3. Tests d'extraction : résultats et discussion ..... - 145 -

IV.3.1. Extraction par sorption ou précipitation ..... - 145 -

IV.3.1.a. Extraction de l'uranium ..... - 145 -

IV.3.1.b. Extraction du lanthane et de l'europium ..... - 147 -

IV.3.2. Extraction par complexation ..... - 151 -

IV.3.2.a. Extraction du mercure et de l'or ..... - 152 -

IV.3.2.b. Extraction du plomb ..... - 154 -

IV. Extraction de métaux d'intérêt

Les liquides poreux ont été évalués en tant que substituts des phases organiques de l'extraction liquide-liquide. Comme mentionné dans le chapitre I, un solide peut sorber des éléments selon plusieurs mécanismes (adsorption, absorption, précipitation) avec assistance ou non de groupements complexants. L'uranium a été sélectionné pour les tests d'extraction préliminaires du LP et des nanosphères de silice ainsi que le lanthane, le fer et l'europium. Afin d'exploiter la capacité des groupements thiols présents dans certains des matériaux synthétisés (nSC-SH et LP-SH), l'extraction de l'or, du mercure et du plomb a également été testée. L'extraction de ces différents éléments est reportée dans la littérature par divers procédés et matériaux qui possèdent des capacités de sorption que nous utiliserons comme références. Un bref état de l'art de ces données d'extraction est présenté dans la partie suivante.

IV.1. Etat de l'art de l'extraction de quelques métaux d'intérêt

IV.1.1. Extraction de l'uranium

L'extraction de l'uranium est au cœur des préoccupations actuelles dans un contexte mondial tendu en matière de développement énergétique du fait de l'augmentation de la population sur terre.

Aujourd'hui l'uranium est principalement extrait de minerais « acide » par lixiviation sulfurique ou encore de minerais secondaires où il est extrait en tant que co-produit en condition phosphorique. L'uranium est également extrait par recyclage du combustible nucléaire.

De nouvelles sources non conventionnelles sont recherchées, comme l'uranium présent dans l'eau de mer. L'eau de mer contient plus de 4,5 milliards de tonnes d'uranium inexploitées [131]. Son extraction fait ainsi partie des grands challenges de notre époque [132]. Les trois principaux verrous de la récupération de l'uranium de l'eau de mer sont sa faible concentration (de l'ordre de 3 ppb), la grande quantité d'ions compétiteurs nécessitant une sélectivité lors de la séparation et le coût de ces extractions. De nombreux sorbants sont identifiés dans la littérature comme matériaux performants d'extraction de l'uranium de l'eau de mer comme les fibres polymères [133], les matériaux inorganiques [134,135], les polymères organiques poreux [136] ou encore les « Metal Organic Frameworks » [137,138].

Il faut considérer qu'un matériau présentant une grande capacité mais n'étant pas recyclable est pour certaines applications moins intéressant qu'un matériau présentant une plus faible capacité mais pouvant être utilisé sur plusieurs cycles. Ainsi, les capacités obtenues dans la littérature sont variables et vont jusqu'à 600 $mg_{U}/g_{sorbant}$ dans certaines conditions [139]. Le coût du matériau est également à considérer. Ainsi, un bon matériau relève de ces trois critères: sa bonne capacité d'extraction, sa recyclabilité et son coût de production.

IV.1.2. Extraction du lanthane et de l'europium

L'extraction des lanthanides est beaucoup étudiée dans le cadre du nucléaire et du recyclage des déchets électroniques. Ces éléments sont dit d'intérêt, voire critiques ou stratégiques car leur approvisionnement est menacé du fait d'une production exponentielle des outils technologiques et d'une extraction minière tendue et polluante pour des raisons géostratégiques [140]. Les lanthanides sont contenus dans ces déchets souvent compliqués à retraiter si les éléments ne sont pas séparés. Durant des années, de nombreux efforts ont été faits pour développer des procédés physico-chimiques améliorant la séparation de ces différents éléments comme la précipitation chimique et la floculation [141], les échanges d'ions [142], les procédés à membrane [143] ou bien la sorption [144]. Parmi ces méthodes, la sorption sur matériaux solides est une approche populaire, efficace et facile à mettre en œuvre. Dans ce travail, deux lanthanides ont été ciblés : le lanthane et l'europium.

L'europium est un lanthanide trivalent, parfois utilisé pour étudier les mécanismes d'interaction et la microstructure des lanthanides aux interfaces solide-liquide [145]. La sorption de l'europium sur des matériaux naturels ou artificiels a été l'objet de nombreuses études : sur de l'alumine [146], des silicates de calcium hydrates [147], des oxydes de titane [148], de la bentonite MX-80 [145,149] ou des phases MXene dérivées de titanate [150]. Les capacités d'extraction de ces matériaux sont variables. Pour les bentonites MX-80, la capacité maximale est par exemple de 46 $mg_{Eu(III)}/g_{matériau}$ et est atteinte au bout de 30 minutes dans certaines conditions [145].

Le lanthane est le premier élément de la série des lanthanides, il est retrouvé à l'état naturel dans les minéraux de terres rares comme la cérite, la monazite ou encore l'allanite. La sorption du lanthane a été au cœur de nombreuses recherches avec divers matériaux. Le charbon actif est souvent utilisé mais ses capacités d'extraction sont relatives à la source duquel il a été issu. Des études ont par exemple été menées sur l'élaboration de charbon actif issu de déchets biosourcés comme la balle de riz [151]. Il existe également des matériaux plus communs

comme dans le travail de Tadjarodi *et al.* [152] où de la silice mésoporeuse fonctionnalisée possédant une capacité d'extraction de 8,23 $mg_{La}/g_{matériau}$ est utilisée pour sorber du lanthane ou dans le travail de Zhu *et al.* [153] qui utilisent un hydrogel composite greffé pour obtenir des capacités d'extraction allant jusqu'à 333 $mg_{La}/g_{matériau}$ dans certaines conditions.

IV.1.3. Extraction par complexation sur thiols : l'or, le mercure et le plomb

Dans le but d'exploiter la fonction thiol, groupement organosulfuré de formule R-SH, présente sur certains des matériaux étudiés dans cette thèse (nSC-SH, LP-SH), des tests d'extraction ont été réalisés pour déterminer si la présence de fonctions complexantes sur nos matériaux permet d'améliorer l'extraction de certains métaux. Dans la littérature, la plupart des matériaux greffés par des thiols sont à base de silice. Les thiols sont connus pour extraire divers métaux comme l'or, le mercure ou le plomb par échange d'ions [52,154].

Dans un premier temps, l'extraction de l'or a été testée avec nos matériaux fonctionnels. L'or est un métal précieux dont la récupération fait l'objet de nombreux articles, comme dans le travail de Zheng *et al.* [52] où de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par des thiols sert de sorbant pour la capture d'or. Dans certaines conditions, les capacités d'extraction atteignent 874 $mg_{Au(III)}/g_{matériau}$.

Les groupements thiols sont également appelés « mercaptan » par référence à la capture du mercure. La littérature propose des silices mésoporeuses magnétiques dotées de groupements thiols [154] afin d'extraire du mercure. Elles possèdent des capacités d'extraction de l'ordre de 260 $mg_{Hg}/g_{matériau}$. Arakaki *et al.* [155] montrent également une silice modifiée par greffage de groupement thiols efficace à l'extraction de mercure (5,14 $mg_{Hg}/g_{matériau}$) mais également de plomb (2,01 $mg_{Pb}/g_{matériau}$), métal également sensible aux groupements thiols. D'autres exemples proposent des silicates de calcium mésoporeux fonctionnalisés par des thiols pour extraire du plomb [156] avec des capacités très élevées (618 $mg_{Pb}/g_{matériau}$). Ces grandes capacités sont dues au fait que ce matériau allie plusieurs mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique, l'adsorption chimique et l'échange d'ion.

Ainsi, les matériaux fonctionnalisés par des groupements thiols peuvent extraire un grand nombre de métaux ; ici l'extraction de l'or, du mercure et du plomb ont été testés expérimentalement sur nos différents matériaux.

IV.2. Méthodes et caractérisations

IV.2.1. L'expérience d'extraction

Les extractions liquide-liquide et en phase solide sont exploitées à l'échelle industrielle avec des protocoles bien établis.

Pour l'ELL, un mélangeur-décanteur permet de mélanger les phases aqueuses et organiques à l'aide d'une turbine dans une première chambre puis de faire passer l'émulsion résultante dans une seconde chambre pour la laisser décanter et récupérer les phases après séparation.

En extraction en phase solide, les solutions à purifier sont passées dans un adsorbant qui est souvent un filtre ou une membrane.

Utiliser un liquide poreux pour faire de l'extraction liquide-liquide présente plusieurs difficultés puisque ce dernier est soluble dans les phases aqueuses. Il a donc été nécessaire d'établir un protocole reproductible pour tester le liquide poreux ainsi que les poudres de nanosphères en extraction.

Le challenge était de séparer le liquide poreux, très hydrophile, de la phase aqueuse après la mise en contact. En s'inspirant des méthodes utilisées en extraction solide-liquide avec des matériaux solubles dans la phase aqueuse, la filtration a semblé être le moyen le plus efficace pour récupérer le liquide poreux. Des premiers essais ont été réalisés avec des filtres seringues, avec un filtre très fin (0,02 µm) mais très difficile à mettre en œuvre car nécessitant une forte pression pour faire passer la solution. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une filtration membranaire par centrifugation dans des tubes illustrés en Figure IV-1.

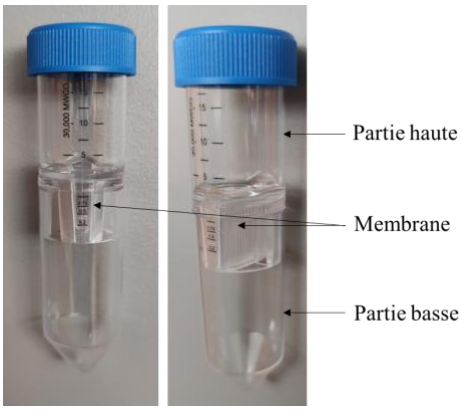


Figure IV-1 : Tubes à centrifuger avec membrane

Il s'agit de tubes à centrifuger dans lesquels se trouve une membrane qui sépare le tube en deux : la solution à filtrer est injectée dans le haut du tube, le tube est placé dans une centrifugeuse qui va permettre à la solution de passer dans la membrane et d'aller dans la partie basse du tube alors que le liquide poreux (ou les nanosphères en suspension), formé de particules de taille supérieure aux pores de la membrane va rester dans la partie haute. Les membranes sont caractérisées par le poids des espèces qu'elles filtrent en Dalton, afin d'être certain qu'aucune particule ne passe à travers mais en garantissant une centrifugation rapide, un poids de 30 kDA a été sélectionné pour les membranes utilisées.

Les tests d'extraction ont été réalisés selon le protocole suivant, illustré en Figure IV-2: une masse de matériau (entre 25 (solide) et 125 mg (liquide)) a été pesée (balance précise à 0,1 mg près) et placée dans des tubes à centrifuger de 15 mL ; 5mL de solution aqueuse contenant le métal a été introduite à l'intérieur du tube avec une pipette (précise à 0,0025 mL près). Après cette mise en contact, les tubes sont mélangés pendant un temps variable sur un agitateur mélangeur Heidolph Reax 2 à la vitesse 3.

Pour les solides, une fois le temps de mélange écoulé, les tubes sont centrifugés à 14500 rotations par minute (rpm) pendant 10 minutes et le surnageant est alors placé dans un tube à centrifuger doté d'une membrane de filtration pour être centrifugé à nouveau pendant 10 minutes à 14500 rpm. Le solide résiduel au fond du premier tube de centrifugation est récupéré. Après centrifugation membranaire, le reste de solide potentiellement présent en suspension dans la solution est localisé sur le filtre du tube et la solution aqueuse à analyser se trouve dans le bas du tube.

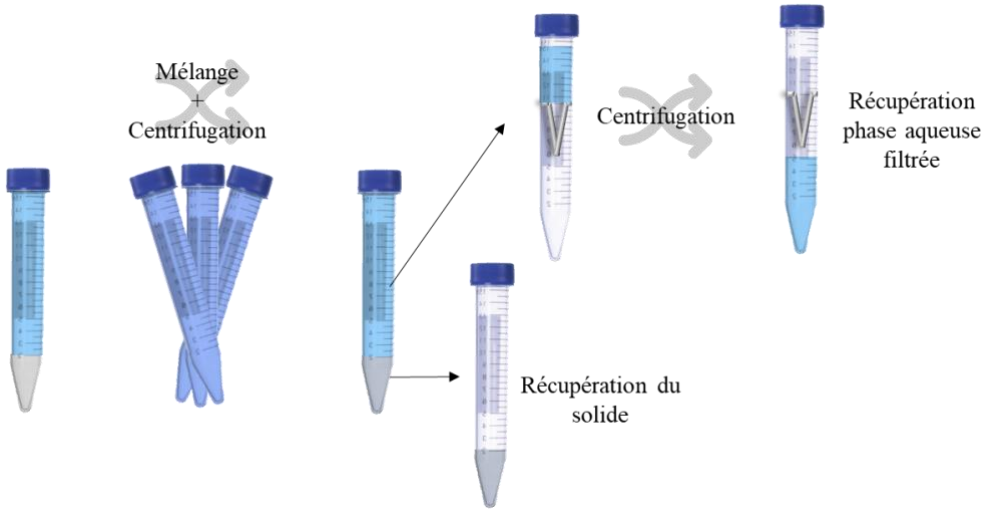


Figure IV-2 : Illustration du procédé d'extraction pour les poudres solides

Pour les liquides, après le temps de mélange, l'échantillon est directement placé dans un tube à centrifuger avec membrane pour être centrifugé 10 minutes à 14500 rpm. Le liquide est alors récupéré dans la partie haute du tube tandis que la solution aqueuse est dans la partie basse et prête à être analyser.

Ce sont les solutions aqueuses récupérées après les filtrations qui sont analysées pour quantifier une potentielle extraction par analyse différentielle entre les solutions mères et les solutions après extraction.

Les solutions métalliques utilisées pour les tests d'extraction ont été préparées à partir de sels de nitrates (Hg, Pb, La, Eu) ou de chlorures (Au). Les sels ont été pesés sur des balances précises à 0,1 mg près afin d'obtenir des solutions aux concentrations maitrisées, ils ont ensuite été solubilisés en fiole jaugée avec de l'eau MilliQ. Les solutions de métaux dits toxiques (Pb, Hg) ont été faites en boite à gants à de faibles concentrations afin d'être utilisées sans risques dans les expérimentations.

Les mesures quantitatives des solutions métalliques avant et après les tests d'extraction ont été faites par fluorescence X et/ou par ICP-AES. Le détail de ces deux techniques est présenté ci-après.

IV.2.2. Analyse par Fluorescence X

La ***spectroscopie à fluorescence X*** (FX) est une technique d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire d'un échantillon.

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X. Quand les rayons X entrent en contact avec un atome, ils perturbent le cortège électronique de celui-ci en arrachant un électron, rendant ainsi sa place vacante et engendrant une transition électronique. Un électron de la couche supérieure va combler la lacune de la couche interne afin de tendre vers un état plus stable. Ce mouvement d'électron libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome. C'est le phénomène de fluorescence. Ces photons sont captés par un détecteur. Les atomes présents sont identifiés par l'énergie des raies émises. En plus de l'identifier, le détecteur peut déterminer la concentration de l'atome en fonction du flux de photons reçu. Le détail du fonctionnement de la fluorescence X est détaillé en Annexe 9.

L'appareil utilisé est un Spectro Xepos doté du logiciel Spectro X-Labpro V5.1. Les solutions ont été analysées sur les cibles au molybdène pour le plomb et au cobalt pour le lanthane et l'europium. Les durées d'analyses étaient de 5 minutes par cible et par échantillon.

Les gammes étalons utilisées ont été faites à partir de solutions étalons PlasmaCAL à 1000 ou 10 000 $mg.L^{-1}$.

IV.2.3. Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif

La ***spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif*** (ICP-AES) est une technique analytique qui permet le dosage précis d'espèces en solution. Dans une analyse ICP-AES, l'échantillon est injecté en aérosol et ionisé dans un plasma. Après ionisation, le retour à l'état fondamental de l'atome concerné engendre un rayonnement qui possède un spectre en énergie qui lui est caractéristique, les éléments sont différenciés selon l'intensité de ce rayonnement, une analyse quantitative est possible après avoir effectué une gamme d'étalonnage de référence.

Les mesures ont été faites sur un Spectro Arcos et analysées sur le logiciel Smart Analyzer Vision V 6.01.0951. Les échantillons ont été dilués avec de l'acide nitrique 2% pour atteindre des concentrations de l'élément à doser inférieures à 15 $mg.L^{-1}$. Une gamme d'étalonnage a été réalisée pour chaque élément avec des solutions étalons PlasmaCAL à 1000 ou 10 000 $mg.L^{-1}$.

Selon l'élément analysé dans les solutions aqueuses et la sensibilité de la technique vis-à-vis de celui-ci, la FX ou l'ICP-AES ont été utilisés lors des expériences.

IV.2.4. Analyse par Microscope en Transmission Haute Résolution couplée à la spectroscopie à diffusion d'énergie

La ***spectroscopie à dispersion d'énergie*** (SDE) est une méthode d'analyse élémentaire et chimique d'un échantillon qui peut être couplée aux deux principales techniques de microscopie basées sur un faisceau d'électrons : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission. Couplée à ces techniques d'imagerie, la SDE permet une analyse élémentaire de zones aussi petites que le permet la résolution du microscope. L'analyse SDE peut être faite sur des points individuels de l'échantillon ou par cartographie sur l'ensemble de l'échantillon.

La SDE est ici couplée à un microscope en transmission à haute résolution. Le principe du MET a déjà été présenté dans le chapitre II. La haute résolution permet d'avoir une meilleure définition des échantillons qu'un MET classique. L'appareillage utilisé dans ce travail est un JEOL-220FS-200kV et les analyses SDE à l'aide d'un faisceau de 0,7 nm avec un détecteur EDX Oxford Instrument X-MAX N°100 TLE.

IV.2.5. Erreurs et incertitudes

Dans ce chapitre, de très faibles variations de concentration peuvent engendrer une interprétation faussée des résultats. En effet, même très faible, une tendance peut donner une information et si la variation est digne de l'incertitude de la mesure, l'interpréter serait une erreur. Ainsi, un calcul des incertitudes a été mené.

Dans le vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux en métrologie l'incertitude est définie comme « un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la **dispersion des valeurs** et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande ».

Il est important de dissocier erreur et incertitude. L'erreur est la différence entre le résultat et la valeur exacte, elle est utilisée pour corriger le résultat alors que l'incertitude est un **intervalle dans lequel se situe la valeur exacte.** L'incertitude est applicable à toutes les mesures faites dans les mêmes conditions.

En pratique, plusieurs sources peuvent affecter l'incertitude d'un résultat. Il s'agit de déterminer lors de chaque expérience chacune des sources d'incertitude afin de les traiter séparément pour ensuite établir leur contribution à l'incertitude finale.

Dans ce travail, les incertitudes types de chaque source ont été quantifiées pour être composantes de l'incertitude finale telles que :

- Les écarts-types associés aux mesures d'ICP suite à trois répétitions de la mesure,
- Les incertitudes selon les méthodes de mesure en FX,
- Une incertitude selon une distribution rectangulaire pour la pesée (erreur de la balance : 0,01 mg) comprenant la tare et la pesée du matériau :

$$u(pesée) = \sqrt{2 * (\frac{0,01}{\sqrt{3}})^2}\ mg \quad (1)$$

- Une incertitude selon une distribution rectangulaire pour la masse molaire selon le dernier chiffre, par exemple pour le plomb :

$$M_{Pb} = 207,2\ g.mol^{-1}\ \ u(M_{Pb}) = \frac{0,1}{\sqrt{3}}\ g.mol^{-1} \quad (2)$$

- Les écarts-types donnés par le fabriquant pour les pipettes utilisées.

Ces incertitudes types vont alors permettre de déterminer l'incertitude globale d'une mesure. Ce calcul a été fait à l'aide de la méthode numérique du tableur suggérée par Kragten en 1994 et détaillée dans le guide EURACHEM [157].

IV.3. Tests d'extraction : résultats et discussion

Afin d'envisager l'utilisation des liquides poreux en tant que substituts des phases organiques volatiles de l'extraction liquide-liquide, le liquide poreux a été évalué lorsque les résultats issus des tests d'extraction solide-liquide avec les matériaux intermédiaires étaient concluants. Ainsi, les sphères de silice nSC (poudre), les sphères fonctionnalisées nSC-SH (poudre) puis le liquide poreux (liquide) ont été étudiés pour l'extraction de plusieurs métaux.

Plusieurs éléments ont été testés permettant d'observer plusieurs mécanismes d'extraction : par sorption, précipitation et par complexation.

Le parti pris de considérer le matériau liquide final comme un matériau solide ayant été choisi, les capacités de charge des matériaux sont calculées comme en extraction solide-liquide selon l'équation décrite au premier chapitre :

$$C_p = \frac{{C_{mère}}/{M_M} - {C_{apextr}}/{M_M}}{{m_{mat}}/{V_{sol}}} \quad (3)$$

Avec $\boldsymbol{C_{mère}}$ la concentration de la solution mère contenant l'espèce à extraire (en $mg.L^{-1}$ ou $mmol.L^{-1}$), $\boldsymbol{C_{apextr}}$ la concentration de la solution après extraction (en $mg.L^{-1}$ ou $mmol.L^{-1}$), $\boldsymbol{M_M}$ la masse molaire de l'élément M à extraire (en $g.mol^{-1}$), $\boldsymbol{m_{mat}}$ la masse de matériau sorbant (en g) et $\boldsymbol{V_{sol}}$ le volume de solution mère initial (en L).

IV.3.1. Extraction par sorption ou précipitation

Les extractions préliminaires ont été faites sur les nSC en poudre et le LP liquide. Un des objectifs est d'extraire le métal par précipitation ou par confinement à l'intérieur de la cavité, car ce type d'extraction permettrait d'obtenir des capacités de sorptions très élevées en tirant profit de la morphologie du matériau en utilisant le cavité interne des nanosphères. Tous les tests sont d'abord effectués sur la poudre afin de minimiser les quantités de liquides poreux, plus difficiles à synthétiser. Si la poudre fonctionne, des tests sont réalisés sur le LP.

IV.3.1.a. Extraction de l'uranium

L'uranium a été testé dans deux milieux différents : l'acide nitrique (pH=0,5) et l'eau de mer (pH=8,3) et seulement sur les sphères solides. 50 mg de poudre de nano sphères creuses (nSC) ont été mélangés à 5 mL de solution aqueuse durant 3 heures.

Le test en acide nitrique avec une solution à 500 ± 2 ppm d'uranium en acide n'a montré aucune extraction après analyse de la solution restante par ICP-AES.

Pour l'uranium solubilisé dans une solution simulant l'eau de mer, deux concentrations d'uranium ont été testées : 50 ± 0,2 ppm et 500 ± 2 ppm avec respectivement $1{,}0.10^{-3}$ M et $10{,}0.10^{-3}$ M de carbonates. Visuellement, les coquilles sont colorées en jaune après contact avec la solution à 500 ppm (Figure *IV-3*), ce qui laisse penser que de l'uranium s'est fixé sur les sphères.

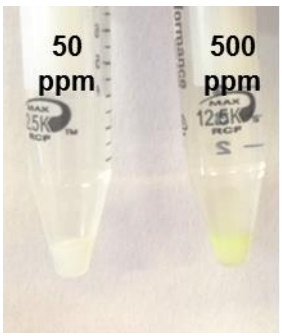


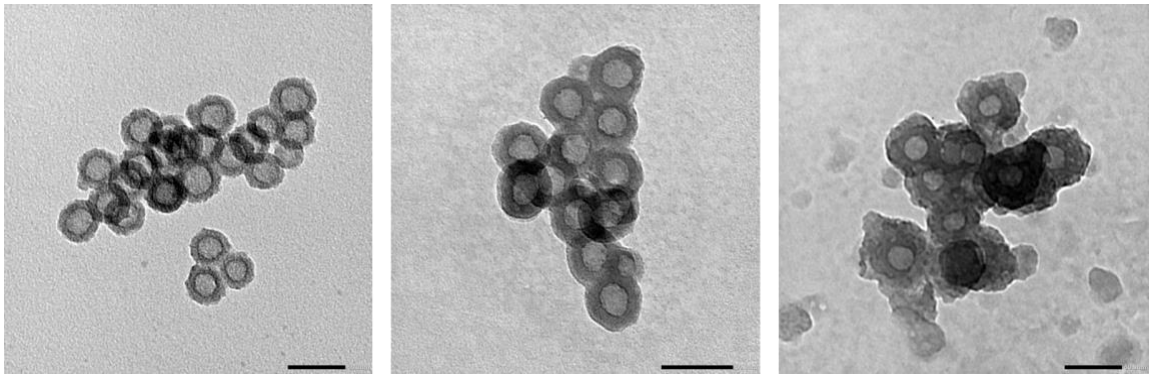
Figure IV-3 : Photographie des nSC après extraction des solutions 50 et 500 ppm d'uranium dans de l'eau à pH=8,3

Afin de vérifier cette observation, les surnageants ont été analysés par ICP-AES et les sphères solides ont été étudiées par microscopie en transmission.

Les résultats ICP-AES montrent que :

- Le surnageant issu de la solution à 50 ppm d'uranium n'en contient plus que 1,83 ± 0,01 ppm, ce qui indique une extraction de 96% de l'uranium en solution, soit une capacité de **0,021** ± 0,001 **mmol$_U$/g$_{nSC}$** ;
- Le surnageant issu de la solution à 500 ppm d'uranium contient 63,15 ± 0,3 ppm d'uranium après extraction, correspondant à une extraction de 88% et à une capacité de **0,188** ± 0,001 **mmol$_U$/g$_{nSC}$**.

Comme indiqué par la coloration des coquilles après extraction, l'uranium a été extrait par les nSC. Les images MET présentées en Figure *IV-4* montrent les sphères récupérées après extraction. Le cœur des sphères semble vide, tandis que la coque de silice parait plus sombre avec une bordure grise non homogène qui s'est ajouté à la surface externe de la coquille de silice initiale.



a) **b)** **c)**

Figure IV-4 : Micrographies des sphères nSC a) sans contact avec un métal b) et c) après extraction d'uranium (500 ppm) – barre = 50 nm

Ces premiers tests d'extraction ont permis de montrer qu'une grande quantité d'uranium peut être extraite par simple sorption dans la microporosité de la silice constituant les nanosphères creuses sans phénomène de précipitation dans la cavité interne des coquilles à pH légèrement basique alors qu'aucune extraction est constatée pour un pH acide. Ainsi, il a été observé que le pH de la solution contenant les métaux à extraire est un paramètre déterminant et que dans ce cas un caractère légèrement basique des solutions métalliques permettait d'augmenter les capacités de sorption de ces matériaux à base de silice. Cette constatation est en accord avec les résultats qui peuvent être trouvés dans la littérature [158,159].

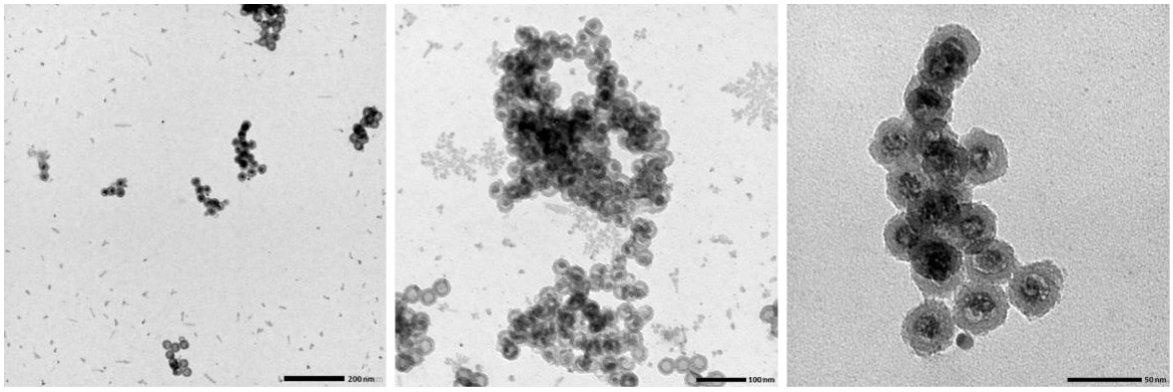
Ces mesures ayant été réalisées en fin de thèse, aucun test n'a pu être effectué sur le liquide poreux à cause d'une rupture d'approvisionnement d'un des réactifs suite à la crise sanitaire.

IV.3.1.b. Extraction du lanthane et de l'europium

L'extraction du lanthane et de l'europium par les nSC et le LP a fait l'objet d'une étude plus approfondie. En effet, des résultats préliminaires montrant une précipitation de métaux dans les cavités internes des coquilles nous ont conduit à pousser cette étude et à faire varier différents paramètres tels la concentration en métaux, l'acidité, la température et le temps de contact.

Dans tous les cas, un volume de 5 mL de solution aqueuse de cation métallique a été mise en contact avec 25 mg de nSC (ou ~120 mg de LP) puis mélangé pendant une durée variable, avant centrifugation puis filtration membranaire. Les premières extractions ont été faites avec des solutions concentrées à 1M de HNO_3 et 250 ± 1 ppm de lanthane, de fer et d'europium, les résultats en ICP-AES ne montrent pas d'extractions significatives (inférieures

à 3%). Cependant, l'observation des clichés MET montre que les cœurs d'une petite proportion des sphères se sont remplis d'une espèce précipitée (Figure *IV-5*).

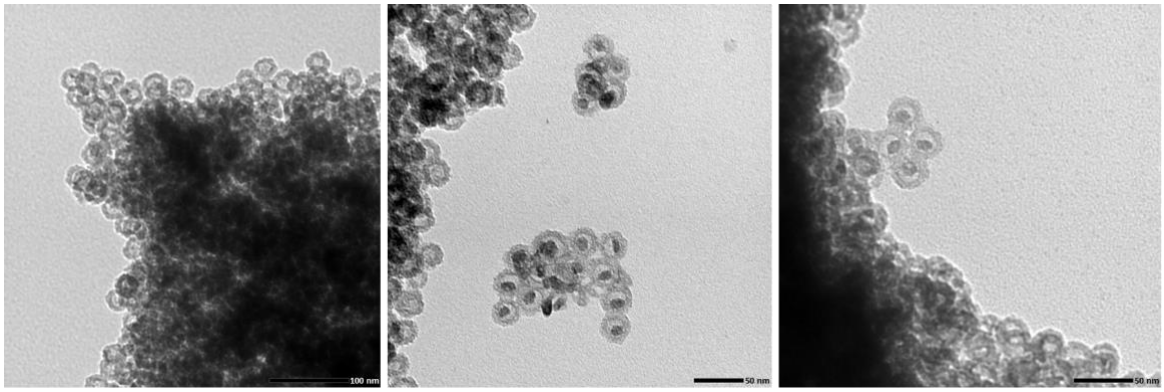


a) **b)** **c)**

Figure IV-5: Clichés MET de nSC avec le cœur rempli

Afin d'étudier plus en détails ce résultat très intéressant et de comprendre quelle espèce a précipité dans le cœur des nSC, des solutions avec un seul élément ont été préparées. L'extraction de chacun des trois métaux a été testée à température ambiante en fixant l'acidité à 1M en HNO_3, la concentration de métal à 500 ± 2 ppm et différents temps de contact (entre 1 et 48 heures). Il a ainsi été observé que l'extraction de l'europium et du fer permettent d'obtenir de cœurs remplis dès 1 heure (Figure *IV-6*a et b), alors que celle du lanthane permettait d'avoir des cœurs remplis au bout de 48 heures (Figure *IV-6*c). Cependant, les coquilles avec le cœur rempli ne représentent qu'une faible partie de la population. Il se peut que des cœurs soient remplis à 1 heure pour le lanthane mais qu'ils n'étaient pas visibles sur les grilles MET où une très faible quantité de sphères est présente.

La suite de l'étude a été conduite dans le but de comprendre l'influence des paramètres d'extraction et d'optimiser le remplissage de ces sphères. Le fer n'étant pas un élément cible de nos applications, il a été éliminé des prochains tests.



a) **b)** **c)**

Figure IV-6 : images MET des coquilles après extraction dans des solutions à 1M de HNO_3 : a) d'europium pendant 1h ; b) de fer pendant 1h et c) de lanthane pendant 48h

Afin d'analyser la nature des précipités situés au cœur des sphères, une analyse par SDE sur le METHR a été réalisée et est présentée en Figure *IV-7*. Une cartographie de l'image MET où des nanosphères sont remplies montre la présence de silicium en rose, d'europium en vert et de lanthane en rouge : par rapport au silicium qui ressort pour toute la population de coquilles en silice, les métaux dans les sphères ne sont pas réellement détectés par le MET. Ainsi, pour poursuivre cette étude, nous avons tenté de maximiser le remplissage des sphères pour que le métal à l'intérieur puisse être détecté. Néanmoins, les images MET ne sont pas représentatives de la globalité de l'échantillon.

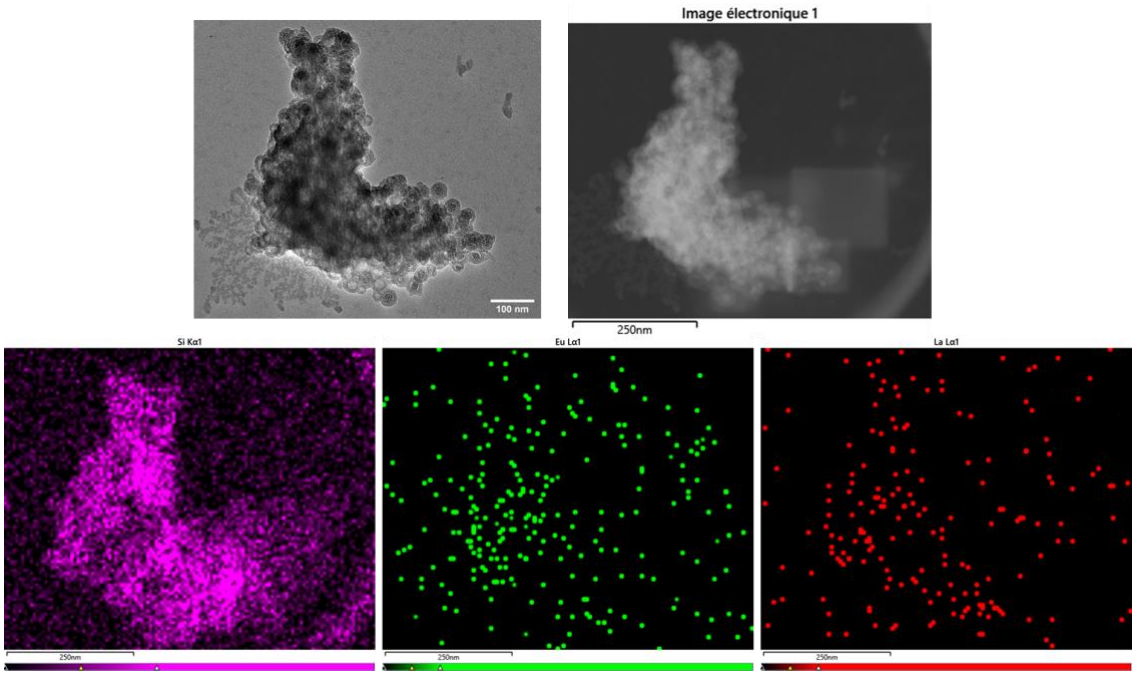


Figure IV-7 : images METHR –SDE d'un groupe de coquilles au cœurs remplis et de cartographies du silicium (rose), europium (vert) et lanthane (rouge)

Le temps d'extraction, la température, l'acidité et la concentration en métal ont été variés dans le but de maximiser le remplissage des sphères et ainsi rendre l'extraction significative sur les mesures des solutions surnageantes en ICP-AES et/ou en FX et en SDE.

Les différents paramètres testés sont détaillés dans le Tableau *IV-1*.

Tableau IV-1 : Paramètres variés pour l'extraction de lanthane et d'europium

Paramètres variés	**Métal**	La	Eu
	Temps	1h, 24h, 48h, 3j, 4j, 14j	
	Température	T_{amb}	
	Acidité HNO_3	0 – 0,05 – 0,1 – 0,5 – 1 M	0 – 1 M
	Concentration M	160 et 500 ppm	500 ppm

Après chacune de ces extractions, les solutions surnageantes possèdent des quantités de métal proches de celles de la solution mère et dans les meilleurs cas représentant seulement **5,0 ± 0,5 % d'extraction** sans évolution significative avec le temps, l'acidité et la concentration en métal.

Afin d'être surs de l'absence d'extraction, un seul métal a été ciblé et de nouveaux tests ont été conduits. Des solutions de lanthane ont été mises en contact avec le matériau et les paramètres influants ont été variés plus largement (Tableau *IV-2*).

Tableau IV-2 : Paramètres variés pour l'extraction du lanthane

Paramètres variés	**Métal**	La
	Temps	10min à 14 jours
	Température	10°C – T_{amb} – 35°C
	Acidité HNO_3	0,5 – 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6M
	Concentration M	50 à 10000 ppm

Malgré cette étude multiparamétrique représentant plus de 500 échantillons, aucune condition n'a permis d'établir de conclusions quant à une configuration dans laquelle le lanthane serait extrait de façon optimisée. Aucun paramètre n'a permis d'obtenir une extraction significative (supérieure à 10%) et en aucun cas il n'a été vu de différence sur le remplissage des sphères en microscopie. En conclusion, il nous est apparu compliqué de maîtriser et de comprendre ce phénomène de remplissage des nanosphères.

Dans cette partie, il a été vu qu'une **précipitation** pouvait avoir lieu à l'intérieur des coquilles mais aucun moyen n'a pu être établi pour en comprendre et en maîtriser la phénoménologie.

IV.3.2. Extraction par complexation

Lors de la synthèse du matériau, les groupements thiols sont conservés, si les tensioactifs sont éliminés par lavage Soxhlet plutôt que par calcination. C'est le cas de deux des matériaux étudiés : nSC-SH et LP-SH. Dans cette partie, il s'agit de tirer profit de ce groupement complexant déjà présent sur les matériaux pour extraire des métaux. Cependant, il a été montré dans le chapitre précédent que le lavage par Soxhlet ne permettait pas de libérer la microporosité ce qui diminue grandement la surface de contact entre la solution et la silice fonctionnalisée. Pour améliorer cela, une analyse par sorption d'azote a été réalisée à deux temps de traitement par Soxhlet pour voir s'il était possible de libérer la microporosité. Les résultats sont présentés à la Figure *IV-8*. Il semble que lorsque le temps de lavage par Soxhlet est augmenté, la microporosité se libère (début des isothermes). Cependant, l'absence de boucle d'hystérèse indique que les cœurs des sphères ne sont toujours pas vidés.

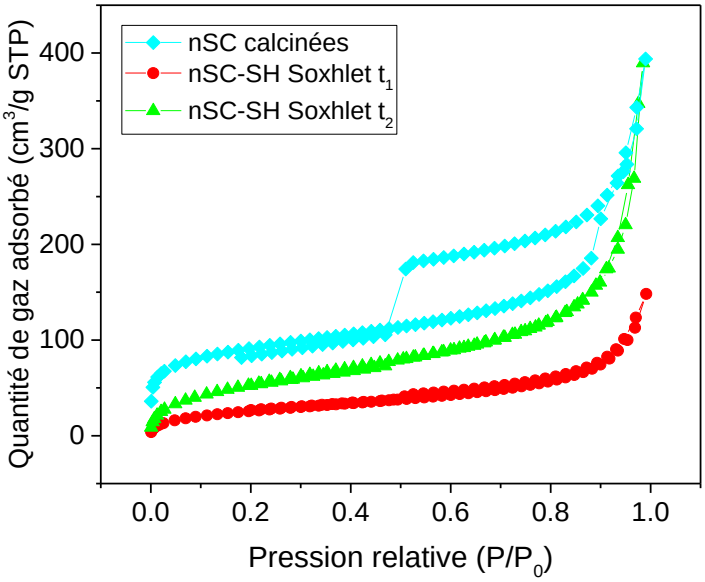


Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau calcinés et du matériau lavé par Soxhlet à deux temps différents avec t_1=24h < t_2=3j

Ainsi, des coquilles nSC-SH lavées au Soxhlet pendant des temps très longs (plus de 4 jours) ont été utilisées pour faire les tests de sorption de cette partie afin de maximiser l'extraction par les groupements thiols.

IV.3.2.a. Extraction du mercure et de l'or

La littérature montre que le mercure et l'or peuvent se fixer sur des groupements thiols [37,122]. Dans un premier temps, une solution aqueuse à 400 ppm de mercure a été mise en contact avec des nSC-SH et avec du LP-SH. Après 24 heures de mélange entre les nSC-SH et la solution de cations métalliques, centrifugation et filtration, la solution est analysée par fluorescence X et une extraction de **99,5** ± 0,3 **%** a été obtenue correspondant à une capacité de 0,189 ± 0,001 $mg_{Hg}/g_{matériau}$. Il semble ainsi que la quasi-totalité du mercure ne se trouve plus en phase aqueuse et ait donc été extraite par le matériau.

Des micrographies des coquilles récupérées après l'extraction sont présentées sur la Figure *IV-9*. Ces clichés MET permettent de voir que les coquilles sont en dessous de gros amas noirs (Figure *IV-9*).

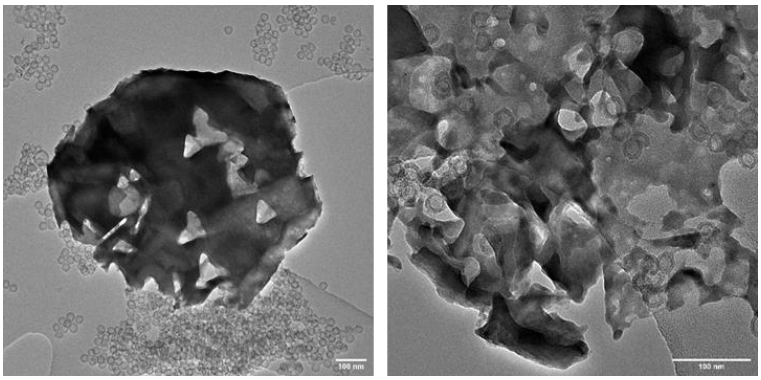


Figure IV-9 : Clichés MET des sphères nSC-SH après contact avec la solution de mercure

Afin de vérifier la nature des amas, une analyse MET couplée à une analyse SDE a été conduite. Un exemple de résultat est présenté en Figure *IV-10*. Le cliché MET montre des amas noirs et les coquilles en gris plus clair. L'analyse SDE effectuée le long de la bande verte sur l'image permet de montrer que des coquilles (représentées par le silicium en bleu) sont présentes en dessous des amas noirs. Ces derniers correspondent au mercure (en rouge) qui parait être souvent couplé au soufre des groupements thiols (en vert). Le mercure semble donc avoir précipité à l'extérieur des sphères tout en restant localisé à proximité de celles-ci.

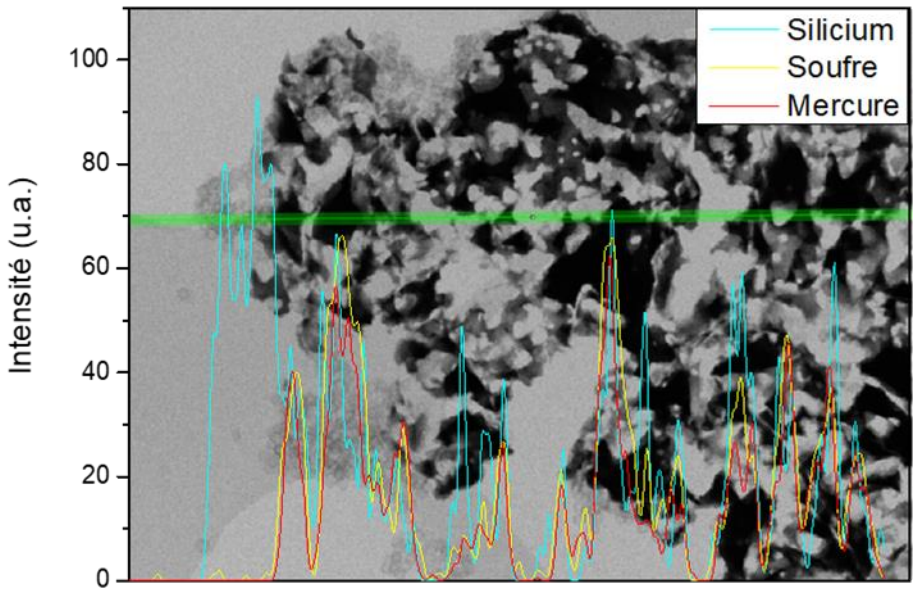


Figure IV-10 : Cliché MET couplé à l'analyse SDE du silicium, du soufre et du mercure

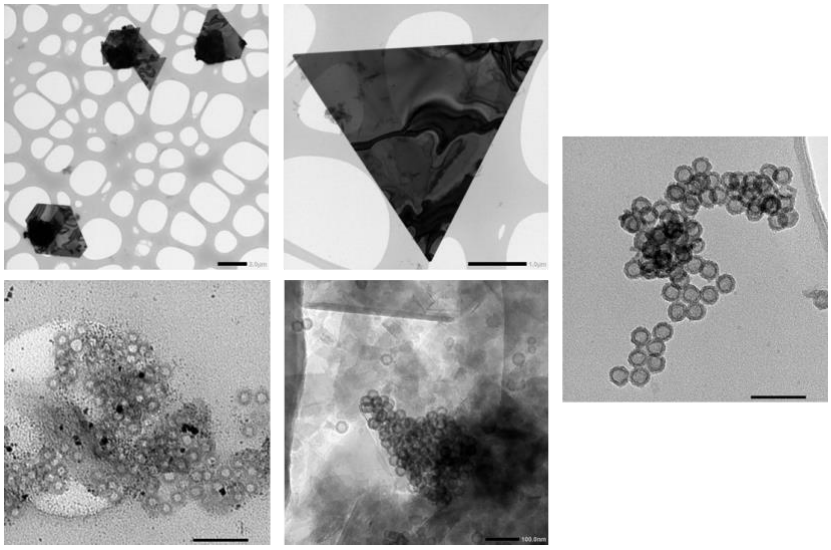
Ces résultats suggèrent que les coquilles avec leurs groupements thiols permettent au mercure d'initier une auto-précipitation en nano-objets (amas). Ces derniers ne restent cependant pas fixés aux coquilles. Ces résultats montrent de plus qu'il est primordial de coupler les méthodes de caractérisation et de ne pas se contenter des résultats de FX et d'ICP.

L'or est un autre métal sensible aux groupements thiols : une solution de chlorure d'or concentrée à 500 ppm dans l'eau a été mise en contact avec la poudre de nSC-SH ou de nSC afin de valider l'intérêt des groupements thiols et avec du LP-SH.

Après 24 heures de mélange et séparation de la solution et des sphères, il advient que les coquilles nSC-SH sont jaunes/dorées alors que les nSC restent blanches. Les taux d'extraction déterminés par FX sont de l'ordre de

- **99,9** ± 0,1 **%** pour les nSC-SH ;
- **97,9** ± 0,7% pour le LP-SH ;
- Les nSC n'ont pas extrait d'or et leur capacité est de l'ordre de l'incertitude de mesure, donc quasiment nulle.

Pour regarder comment l'or s'est fixé sur les coquilles, les nanosphères ont été micrographiées (Figure *IV-11*). Pour les échantillons dotés de groupements thiols (LP-SH ou nSC-SH) des objets de grande taille sont visibles proches des coquilles ou par-dessus comme illustré en Figure *IV-11*a et b ; pour les nSC aucun objet de ce type n'est visible. Selon la littérature [163,164], l'or précipite sous la forme de nano-objets géométriques comme des triangles, ce qui confirme que les objets noirs sont bien de l'or sur la Figure *IV-11*a et b.



a) **b)** **c)**

Figure IV-11 : Clichés MET de a) LP-SH b) nSC-SH et c)nSC ayant été en contact avec la solution d'or

Comme précédemment avec le mercure, l'or a précipité suite au contact avec les groupements thiols des coquilles (aucun nano-objet n'est recensé en l'absence des thiols). Il peut être supposé que la précipitation de l'or a été trop rapide et importante pour qu'il reste fixé aux sphères greffées nSC-SH seules ou greffées dans le LP-SH et les nano-objets sont ainsi indépendants dans la solution. L'or n'est donc pas extrait par les coquilles car il n'y est pas fixé mais les groupements thiols des coquilles ont permis sa précipitation en nano-objets.

Il a été observé que les nano-objets d'or et de mercure précipités sont présents lorsqu'il s'agit de la poudre nSC-SH mais aussi lorsqu'il s'agit du liquide LP-SH. Ainsi, les groupements SH présents sur les sphères du liquide poreux sont accessibles à la solution métallique. Ce résultat indique que les sphères sont accessibles et perméables aux solutions à l'état liquide malgré la présence de nombreux greffons organiques. Ici encore, la complémentarité des techniques est primordiale pour la bonne interprétation des résultats expérimentaux.

IV.3.2.b. Extraction du plomb

Après avoir constaté que le mercure et l'or précipitent en dehors des coquilles de silice et se détachent des coquilles pour former des nano-objets de grande taille, un dernier métal susceptible d'être complexé par les groupements thiols a été testé : le plomb.

Une solution à 400 ppm de plomb a été mise en contact avec des nSC-SH et du LP-SH selon le même protocole que pour l'or et le mercure. Aucun test n'a dans ce cas été conduit sur les nSC.

Pour quantifier l'extraction, une analyse par ICP-AES a été effectuée. Les résultats d'extraction et de capacité des matériaux sont présentés en Figure *IV-12*. Pour le matériau solide (nSC-SH), lorsque la solution est concentrée à 200 ppm, une extraction **maximale de 90,7** ± 0,1 **%** est obtenue alors que si la solution est deux fois plus concentrée **l'extraction maximale est de 47,7** ± 1 **%,** il semble que le matériau soit saturé et au maximum de sa capacité d'extraction dès la solution la plus faiblement concentrée.

En effet, les capacités illustrées sur le deuxième graphique montrent que le matériau possède des capacités proches pour les deux concentrations (0,085 et 0,095 $mmol_{Pb}.g_{nSC}^{-1}$), qui n'évoluent pas significativement après 1 heure de contact, n'excédant pas 0,099 ± 0,005 $mmol_{Pb}.g_{nSC}^{-1}$ pour la solution la moins concentrée après 48 heures d'extraction.

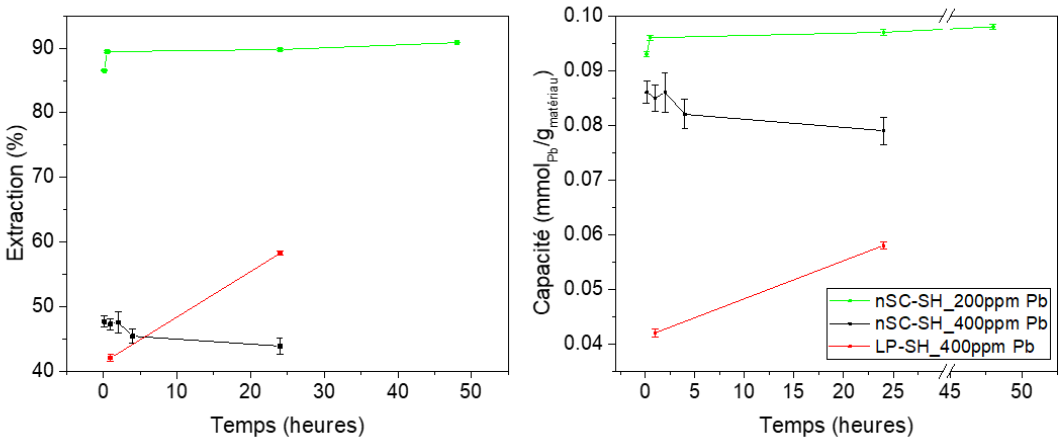


Figure IV-12 : Graphique des pourcentages et des capacités d'extraction des deux matériaux greffés à 200 ppm et 400 ppm de plomb

Afin de vérifier cela, une image MET des coquilles après extraction est présentée en Figure *IV-13*. Cette micrographie ne permet pas d'observer du plomb dans les cavités internes ou dans les coquilles des nanosphères.

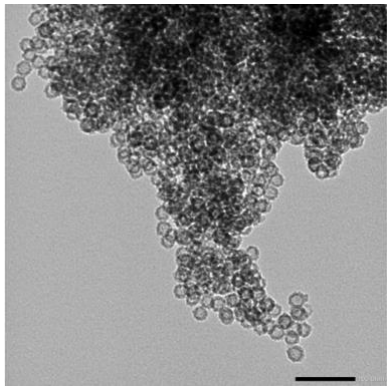


Figure IV-13 : Microscopie des nSC-SH après contact avec la solution de plomb. Barre = 100 nm

Une analyse MET couplée à une analyse SDE a été réalisée pour confirmer la présence et la localisation du plomb étant donné qu'il a été extrait des solutions aqueuses (Figure *IV-14*). Le matériau a été scanné en SDE le long de la bande verte sur la micrographie. Les intensités des éléments scannés ont été superposées à l'image. Le silicium de la silice, le soufre des groupements complexants et le plomb se trouvent au même endroit, ce qui indique que le plomb est fixé sur les sphères. Sur la même figure, les trois cartographies des éléments sont également présentées avec le plomb en rouge, le soufre en vert et le silicium en rose. On peut observer que le plomb est seulement présent dans les zones où se trouve la silice.

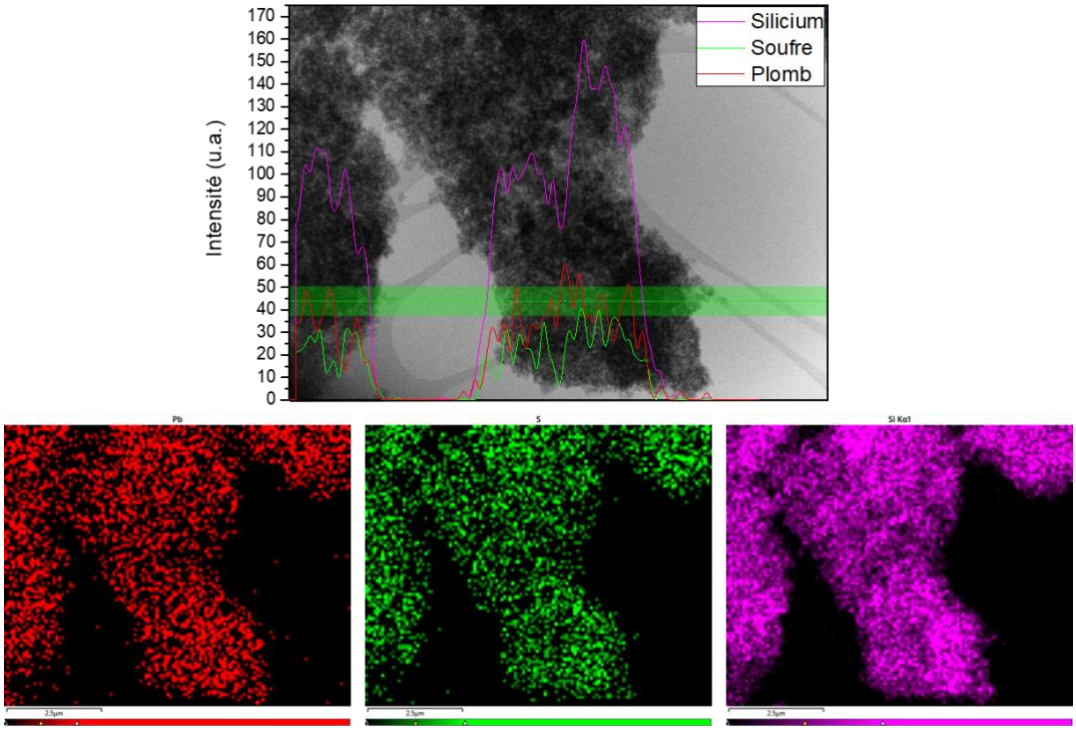


Figure IV-14 : Cliché MET couplé à l'analyse SDE du silicium, du soufre et du plomb sur des nSC-SH

La SDE permet de compléter le MET et de conclure que le plomb se trouve dans les coques de silice des nanosphères.

Pour le **liquide poreux**, deux durées d'extraction ont été testées : 1 et 24 heures. L'extraction passe de 40 à près de **60 %,** ce qui correspond à une capacité de $\underline{0{,}058 \pm 0{,}001\ mmol_{Pb}.g_{LP\text{-}SH}^{-1}}$ après 24 heures de contact. Cela équivaut à plus de la moitié de la capacité du matériau solide. Ces résultats indiquent que malgré les faibles perméabilités observées pour ces matériaux au chapitre III, les groupements complexants de surface et à l'intérieur des sphères de silice sont accessibles à la solution.

Le résultat de capacité obtenu pour le liquide poreux peut paraître surprenant car il est de l'ordre de 58% de la capacité des nanosphères nSC-SH en poudre. De plus, selon les analyses thermogravimétriques menées dans la partie II.2.2.a., un liquide poreux n'est composé qu'à 5%$_m$ de silice. Ainsi, en théorie, une capacité de 0,005 mmol$_{Pb}$.g$_{LP\text{-}SH}^{-1}$ serait attendue. Il apparait ainsi que le liquide poreux favorise l'extraction du plomb par rapport aux coquilles de silice non greffées. Il est probable que le caractère très hydrophile du liquide poreux favorise la circulation de la solution aqueuse autour et à l'intérieur des coquilles améliorant ainsi le contact avec les groupements complexants et donc l'extraction.

Ces résultats permettent de conclure que les nanosphères nSC extraient le plomb avec des capacités maximales obtenues dès une heure de contact. Les groupements complexants en surface de la silice semblent saturés avec une solution à 200 ppm de plomb. La capacité maximale du matériau solide est de **0,099 ± 0,005 mmol$_{Pb}$.g$_{nSC\text{-}SH}^{-1}$** en 1 heure.

Le matériau liquide est également capable d'extraire le plomb en solution, il semble même que son caractère liquide favorise l'extraction avec une capacité testée allant jusqu'à **0,058 ± 0,001 mmol$_{Pb}$.g$_{LP\text{-}SH}^{-1}$** en 24 heures. Afin de vérifier si le matériau est saturé ou s'il peut extraire plus de plomb, il faudrait faire des tests avec des extractions durant plus de 24 heures et avec des concentrations en métal variables.

Ces résultats d'extraction sont meilleurs que ceux obtenus par Arakaki *et al.* [155] qui avaient une capacité d'extraction du plomb de 0,009 mmol$_{Pb}$.g$_{matériau}^{-1}$ mais leur matériau pouvaient extraire plusieurs métaux simultanément. En comparaison des autres articles cités précédemment, les nanosphères et le liquide poreux possèdent des capacités plus faibles mais qui ne sont, pour l'instant, pas optimisées.

L'extraction de plomb par des groupements complexants semble être la voie la plus prometteuse parmi celles testées dans cette étude. En effet, des capacités intéressantes ont été obtenues pour le matériau solide et pour le matériau liquide ce qui entretient l'intérêt du matériau pour l'extraction liquide-liquide. Des voies d'amélioration permettant d'augmenter les capacités du matériau pourraient être mises en place. Il faudrait augmenter la quantité de groupements thiols greffés sur la silice et/ou augmenter le volume de silice dans les nanosphères, en réduisant la taille du cœur ou en augmentant l'épaisseur de la coquille.

Dans cette configuration d'extraction, le cœur creux des sphères ne présente pas d'intérêt car le métal est seulement extrait lorsqu'il est en contact avec la silice greffée. Supprimer le cœur creux des sphères et/ou augmenter l'épaisseur des coques de silice seraient

donc intéressant pour améliorer la capacité d'extraction du matériau. Il s'agirait de créer un liquide poreux avec des sphères pleines (sans cœur) mais poreuses afin de maximiser la quantité de greffons et donc l'extraction. Il sera cependant nécessaire de vérifier qu'en étant pleines, les coquilles greffées sont toujours liquides lorsqu'elles sont greffées par les organosilanes et les PEG.

Dans la mesure où l'extraction du plomb par complexation fonctionne, des applications peuvent être envisagées. Pour cela, il peut être nécessaire de réextraire les métaux complexés. L'étape de réextraction permet de récupérer le métal d'intérêt mais aussi de recycler le matériau extractant. Cette étape est très importante car un matériau pouvant être réutilisé plusieurs fois est souvent plus intéressant qu'un matériau à usage unique même si sa capacité est moindre. Pour réextraire, une piste serait de mélanger le matériau contenant le plomb à un acide comme l'acide thioglycolique, mercaptopropionique ou bien thioacétique. En effet, la présence de groupements thiols dans chacun de ces acides permettrait de former un pont disulfure avec le soufre en surface de la silice. La liaison S-S étant plus forte que celle liant le soufre au métal, elle serait préférée et le métal serait libéré dans la solution. Des tests sont en cours de réalisation.

Conclusion du Chapitre IV

Ce chapitre a permis d'étudier la faisabilité d'extraire des métaux d'intérêt par des liquides poreux ainsi que par les coquilles de silice obtenues aux premières étapes de la synthèse des liquides poreux. Un bref état de l'art sur l'extraction de métaux d'intérêts comme l'uranium, les lanthanides ou bien l'or, le plomb ou le mercure a été rappelé. Des exemples de matériaux et de capacités d'extraction issus de la littérature ont été présentés.

Dans un deuxième temps, la mise en place d'un protocole d'extraction a été détaillée ainsi que les méthodes d'analyse permettant de quantifier les extractions. Une partie sur les incertitudes de mesure qui sont utilisées pour les calculs des capacités ou des pourcentages d'extraction a également été présentée.

Enfin, des tests d'extraction ont été réalisés en deux temps. Une première partie consistant à extraire par sorption et/ou précipitation, où l'uranium et les lanthanides ont été choisis comme métaux d'intérêt. Et une deuxième partie sur l'extraction par complexation par des groupements thiols afin d'extraire de l'or, du plomb ou du mercure.

Il s'est avéré que l'extraction par sorption/précipitation n'est pas maîtrisée. Le pH des solutions métalliques joue un rôle important et il a été montré que des solutions neutres à basiques permettent une plus grande extraction d'uranium. Cependant, étant donné que les procédés d'extraction font souvent suite à une étape de lixiviation, il existe peu d'applications où l'extraction de métaux peut se faire en milieu basique ou neutre. Par contre ce résultat est très intéressant pour l'extraction de l'uranium issu de l'eau de mer.

L'extraction en condition nitrique de quelques lanthanides a permis d'observer une extraction par précipitation dans le cœur des coquilles de silice. Bien que très prometteur, ce résultat n'a pas pu être maîtrisé et reproduit dans des proportions significatives. Ceci soulève un grand nombre de questions notamment sur la cinétique de précipitation dans les sphères et sur l'élément déclencheur de ces précipitations.

L'extraction par complexation sur des thiols a également été étudiée. Dans ce cas, la cavité interne des coquilles n'est pas exploitée, mais il a été montré que des métaux comme le plomb sont extraits de manière significative dans les coquilles de silice entourant les cavités. Pour l'or et le mercure, la présence des groupements thiols a induit la formation de précipités autour des coquilles.

Des capacités de charge de l'ordre de $0{,}099 \pm 0{,}005$ $mmol_{Pb}.g_{nSC\text{-}SH}^{-1}$ et de $0{,}058 \pm 0{,}001$ $mmol_{Pb}.g_{LP\text{-}SH}^{-1}$ ont été obtenues pour le plomb et peuvent encore être optimisées. En considérant que le LP est constitué de beaucoup moins de coquilles de silice que les poudres de nanosphères, ces résultats indiquent que le matériau à l'état liquide favorise l'extraction du

plomb. Remplacer les coquilles creuses par des sphères pleines et poreuses, entièrement fonctionnalisées semble être une bonne perspective d'amélioration pour ce matériau prometteur. Les capacités d'extraction pourraient ainsi être grandement augmentées si une plus grande surface de silice fonctionnalisée est disponible et ainsi devenir compétitive avec les matériaux existants.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans ces travaux de thèse, des liquides poreux à base de silice, basés sur ceux proposés par Zhang *et al.* en 2015 ont été synthétisés et caractérisés en détail dans le but de les utiliser comme substituant des phases organiques en extraction liquide-liquide.

Dans le premier chapitre, le principe des méthodes d'extraction liquide-liquide et solide-liquide a été rappelé, ainsi que les principaux mécanismes d'extraction et quelques applications industrielles de ces méthodes d'extraction ont également été présentées. Dans le but de proposer une nouvelle phase d'extraction évitant l'utilisation de solvants volatiles, un état de l'art des liquides poreux est ensuite proposé. Classés selon les trois types identifiés dans la littérature depuis 2007, les différences de nature et de taille de porosité sont exposées en regard avec leurs applications. Le liquide poreux de type I à base de silice proposé par Zhang *et al.* en 2015 a été sélectionné pour ces travaux de thèse du fait de la versatilité tant de ses cavités poreuses, que des groupements organiques le rendant liquide, permettant ainsi de l'envisager comme un candidat modulable pour remplacer les phases d'extraction liquide-liquide.

La deuxième partie de ce manuscrit présente la synthèse et la caractérisation complète du liquide poreux utilisé durant ce travail. La structure et les propriétés poreuses du liquide poreux et des matériaux solides obtenus aux différentes étapes de sa synthèse ont notamment été étudiées. Les données de sorption d'azote montrent que l'accessibilité à la porosité peut être altérée par les différents traitements et greffages. Cette problématique a donc été étudiée plus en détail au chapitre III.

Une étude de l'influence des paramètres de synthèse a également permis de montrer des voies d'optimisation de ce matériau pour son application. En effet, la taille totale des nanosphères, l'épaisseur de leur couronne de silice ainsi que leur microporosité sont des paramètres qui peuvent être adaptés selon la quantité de tensioactif et d'agent gonflant, ainsi que par le traitement appliqué pour évacuer les organiques structurants. Une adaptation du protocole de Zhang *et al.* est aussi proposée pour obtenir un matériau fonctionnalisé par un groupement mercaptan capable de complexer différents métaux. Le protocole de la littérature proposait déjà d'utiliser un précurseur de silice fonctionnalisé mais il éliminait la fonction organique par calcination. Un traitement par Soxhlet a donc été proposé pour éliminer les organiques structurants tout en conservant ce groupement fonctionnel. Comme mentionné ci-dessous, ce traitement, ainsi que certaines étapes de greffage, altèrent l'accessibilité à la porosité des nanosphères de silice. Ces problèmes ont donc été étudiés plus en détail dans la suite du manuscrit.

L'accessibilité à la porosité étant cruciale pour l'application de ces matériaux en extraction, une étude complète de perméabilité a été menée dans le troisième chapitre. Cette étude a été réalisée par diffusion des neutrons aux petits angles. La perméabilité du matériau aux gaz est présentée dans la première partie de ce chapitre. Des mesures de neutrons couplées à la sorption de deux gaz (azote et perfluoropentane) permettant d'éteindre le contraste de la silice aux neutrons ont permis d'établir un schéma de remplissage des nanosphères et ainsi d'identifier les parties de la porosité du matériau référence qui se remplissaient progressivement au cours de la sorption. Cette expérience a prouvé que les nanosphères possèdent une porosité accessible à l'azote et au perfluoropentane, mais n'a pas été concluante quant à la perméabilité du liquide poreux au perfluoropentane. Les mesures de sorption suggèrent que le liquide poreux n'est pas perméable au perfluoropentane, mais de nombreuses pistes d'amélioration de cette expérience difficile à mettre en place ont été déterminées et proposées.

La deuxième partie du chapitre concerne l'étude de la perméabilité à des solutions aqueuses du liquide poreux et de matériaux obtenus à chacune des étapes de sa synthèse. Cette étude a été réalisée par diffusion des neutrons après immersion du matériau dans des solutions possédant des densités de longueur de diffusion variables. L'extinction du signal neutrons a permis d'évaluer la perméabilité et la densité des matériaux testés. L'analyse qualitative des données expérimentales a permis d'observer que le liquide poreux ainsi que les poudres de nanosphères testées sont en grande partie perméables aux solutions aqueuses. Un ajustement plus complet des données neutrons dans les conditions d'extinction maximales serait nécessaire pour analyser en détail les éventuelles parties poreuses de l'échantillon qui ne sont pas remplies.

Le liquide poreux et les poudres de nanosphères ont été testés dans le chapitre IV pour l'extraction de différents métaux comme l'uranium, le plomb et quelques lanthanides. Un protocole de mise en contact et de séparation de ces matériaux solides et liquides avec les phases aqueuses contenant les métaux à extraire a été mis en place. Parmi les différents métaux testés, cette étude a permis d'établir sans démarche d'optimisation que les nanosphères et le liquide poreux pouvaient extraire l'uranium sans fonctionnalisation préalable. L'extraction du plomb a également été testée avec des matériaux fonctionnalisés par des groupements mercaptan. Des capacités de l'ordre de 0,099 ± 0,005 $mmol_{Pb}.g_{nSC\text{-}SH}^{-1}$ et de 0,058 ± 0,001 $mmol_{Pb}.g_{LP}^{-1}$ ont été obtenues pour les nanosphères et le liquide poreux. Ces premiers résultats, comparable à ceux attendus dans des charbons actifs, sont très encourageants et montrent la faisabilité de l'utilisation d'un liquide poreux pour extraire des métaux.

Ces résultats ont également mis à jour de nombreuses voies d'optimisation. Pour aller plus loin dans cette étude, des tests d'extraction plus complets seraient nécessaires pour confirmer et optimiser les capacités d'extraction. Pour cela, plusieurs paramètres comme le temps, la température, le pH des solutions aqueuses devraient être étudiés en détail et des isothermes d'extractions devraient être réalisées. Une étape de rinçage devrait également être ajoutée au protocole d'extraction. Celle-ci permettrait d'évaluer si les métaux extraits sont liés de manière non covalente aux sphères.

Enfin, le liquide poreux est dans cette étude récupéré par filtration ce qui pourrait représenter un inconvénient majeur pour son application à plus grande échelle. Il serait donc nécessaire d'envisager d'autre modes de séparation des phases liquide poreux/phase aqueuse. La synthèse d'un liquide poreux hydrophobe en modifiant la nature des groupements greffés à la surface des coquilles de silice serait pour cela un grand atout. Cependant, en plus de mettre en péril le caractère liquide du liquide poreux en changeant les greffons hydrophiles pour des greffons hydrophobes, il se peut que les solutions aqueuses de métaux circulent moins bien entre les branches du liquide poreux et que cela impacte les capacités d'extraction. Cette proposition sera étudiée dans une prochaine thèse.

Bibliographie Générale

1. Humphrey, J.L.; Keller, G.E. *Procédés de Séparation - Techniques, Sélection, Dimensionnement Techniques, Sélection, Dimensionnement*; Techn. et Ingenerie; DUNOD, 2001;

2. Cote, G. Extraction Liquide-Liquide - Présentation Générale : Principes de La Méthode d'extraction Liquide-Liquide.

3. Daoud, J.A.; Zeid, M.M.; Zeid, M.M.; Aly, H.F. Tetravalent Uranium Extraction by Hdehp in Kerosene from Phosphate Medium. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1997**, *15*, 203–217, doi:10.1080/07366299708934474.

4. Daher, A.M.; Wanees, S.A.; Kellah, H.M.A.; Ali, A.H. Removal of Uranium from Sulfate Leach Liquor of Salcrete Deposits Using Tri-n-Octyl Amine. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, *299*, 493–499, doi:10.1007/s10967-013-2762-x.

5. Ramadevi, G.; Sreenivas, T.; Navale, A.; Padmanabhan, N. Solvent Extraction of Uranium from Lean Grade Acidic Sulfate Leach Liquor with Alamine 336 Reagent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *294*, 13–18, doi:10.1007/s10967-011-1507-y.

6. Kumar, J.R.; Kim, J.-S.; Lee, J.-Y.; Yoon, H.-S. A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions. *Sep. Purif. Rev.* **2011**, *40*, 77–125, doi:10.1080/15422119.2010.549760.

7. Kamali, F.; Herd, B. Liquid-Liquid Extraction and Analysis of Paracetamol (Acetaminophen) and Its Major Metabolites in Biological Fluids by Reversed-Phase Ion-Pair Chromatography. *J. Chromatogr.* **1990**, *530*, 222–225, doi:10.1016/s0378-4347(00)82326-9.

8. Abe, E.; Lemaire-Hurtel, A.-S.; Duverneuil, C.; Etting, I.; Guillot, E.; de Mazancourt, P.; Alvarez, J.-C. A Novel LC-ESI-MS-MS Method for Sensitive Quantification of Colchicine in Human Plasma: Application to Two Case Reports. *J. Anal. Toxicol.* **2006**, *30*, 210–215, doi:10.1093/jat/30.3.210.

9. Sato, T. Liquid-Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds. *Hydrometallurgy* **1989**, *22*, 121–140, doi:10.1016/0304-386X(89)90045-5.

10. G. Huddleston, J.; D. Willauer, H.; P. Swatloski, R.; E. Visser, A.; D. Rogers, R. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'Clean' Liquid–liquid Extraction. *Chem. Commun.* **1998**, *0*, 1765–1766, doi:10.1039/A803999B.

11. Wei, G.-T.; Yang, Z.; Chen, C.-J. Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 183–192, doi:10.1016/S0003-2670(03)00660-3.

12. Fang, D.; Wang, Y.; Liu, H.; Zhang, H.; Ye, X.; Li, Q.; Li, J.; Wu, Z. Efficient Extraction of Rb+ and Cs+ by a Precipitation Flotation Process with Ammonium Phosphowolframate as Precipitant. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *608*, 125581, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125581.

13. Tang, Z.; Zhang, Q.; Sun, Y.; Gao, P.; Han, Y. Pilot-Scale Extraction of Iron from Flotation Tailings via Suspension Magnetization Roasting in a Mixture of CO and H2 Followed by Magnetic Separation. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *172*, 105680, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105680.

14. Humbert, L. Extraction de Phase Solide (SPE): Théorie et Applications.

15. Sposito, G. Distinguishing Adsorption from Surface Precipitation. In *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1987; Vol. 323, pp. 217–228 ISBN 978-0-8412-1004-2.

16. Sun, L.-M.; Meunier, F.; Brodu, N.; Manero, M.-H. Adsorption - Aspects Théoriques : Dossier Complet.

17. Stack, A.G.; Fernandez-Martinez, A.; Allard, L.F.; Bañuelos, J.L.; Rother, G.; Anovitz, L.M.; Cole, D.R.; Waychunas, G.A. Pore-Size-Dependent Calcium Carbonate Precipitation Controlled by Surface Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 6177–6183, doi:10.1021/es405574a.

18. Manceau, A.; Marcus, M.; Tamura, N. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-Ray Techniques. *Rev. Mineral. Geochem. - REV Miner. GEOCHEM* **2002**, *49*, 341–428, doi:10.2138/gsrmg.49.1.341.

19. De Dardel, F. Échange d'ions - Principes de Base : Dossier Complet.

20. El Mourabit, S. Matériaux Hybrides Inorganiques-Organiques Pour l'extraction d'uranium En Milieu Acide Phosphorique.Pdf, 2013.

21. Jain, V.K.; Handa, A.; Sait, S.S.; Shrivastav, P.; Agrawal, Y.K. Pre-Concentration, Separation and Trace Determination of Lanthanum(III), Cerium(III), Thorium(IV) and Uranium(VI) on Polymer Supported o-Vanillinsemicarbazone. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *429*, 237–246, doi:10.1016/S0003-2670(00)01299-X.

22. Atia, A.A. Studies on the Interaction of Mercury(II) and Uranyl(II) with Modified Chitosan Resins. *Hydrometallurgy* **2005**, *80*, 13–22, doi:10.1016/j.hydromet.2005.03.009.

23. Gupta, A.; Sharma, V.; Sharma, K.; Kumar, V.; Choudhary, S.; Mankotia, P.; Kumar, B.; Mishra, H.; Moulick, A.; Ekielski, A.; et al. A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. *Materials* **2021**, *14*, 4702, doi:10.3390/ma14164702.

24. Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403, doi:10.1021/ja02242a004.

25. Freundlich, H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–471.

26. Tadda, M.A.; Ahsan, A.; Shitu, A.; Elsergany, M.; Thirugnanasambantham, A.; Jose, B.; Razzaque, M.; Norsyahariati, N. A Review on Activated Carbon: Process, Application and Prospects. **2016**, *2*, 7–13.

27. Koehlert, K. Activated Carbon Fundamentals and New Applications. *Chem. Eng. J.* **2017**.

28. Charbon actif. *L'Élémentarium* 2020.

29. Konieczny, K.; Klomfas, G. Using Activated Carbon to Improve Natural Water Treatment by Porous Membranes. *Desalination* **2002**, *147*, 109–116, doi:10.1016/S0011-9164(02)00584-2.

30. Le Cloirec, P.; Brasquet, C.; Subrenat, E. Adsorption onto Fibrous Activated Carbon: Applications to Water Treatment. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 331–336, doi:10.1021/ef9601430.

31. Baker, F.S.; Miller, C.E.; Repik, A.J.; Tolles, E.D. Activated Carbon. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2000 ISBN 978-0-471-23896-6.

32. Guisnet, M.; Pinard, L. Zéolithes: De La Synthèse Aux Applications.

33. *Chemical Economics Handbook*; https://ihs-markit.com.;

34. Bellussi, G.; Millini, R.; Pollesel, P.; Perego, C. Zeolite Science and Technology at Eni. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4061–4077, doi:10.1039/C5NJ03498A.

35. Millini, R.; Bellussi, G. *Zeolites in Catalysis*; 2017; ISBN 978-1-78262-784-5.

36. Guisnet, M.; Gilson, J.-P. Introduction to Zeolite Science and Technology. In *Zeolites for Cleaner Technologies*; Catalytic Science Series; PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2002; Vol. Volume 3, pp. 1–28 ISBN 978-1-86094-329-4.

37. Aguila, B.; Sun, Q.; Perman, J.A.; Earl, L.D.; Abney, C.W.; Elzein, R.; Schlaf, R.; Ma, S. Efficient Mercury Capture Using Functionalized Porous Organic Polymer. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700665, doi:10.1002/adma.201700665.

38. Hugon-Chapuis, F.; Pichon, V. Polymères à Empreintes Moléculaires Pour l'extraction Sélective de Composés de Milieux Biologiques. **2007**, doi:10.1051/ATA:2007028.

39. Brambilla, G.; Fiori, M.; Rizzo, B.; Crescenzi, V.; Masci, G. Use of Molecularly Imprinted Polymers in the Solid-Phase Extraction of Clenbuterol from Animal Feeds and Biological Matrices. *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.* **2001**, doi:10.1016/S0378-4347(01)00199-2.

40. van Hout, M.W.J.; van Egmond, W.M.A.; Franke, J.P.; de Zeeuw, R.A.; de Jong, G.J. Feasibility of the Direct Coupling of Solid-Phase Extraction-Pipette Tips with a Programmed-Temperature Vaporiser for Gas Chromatographic Analysis of Drugs in Plasma. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.* **2002**, *766*, 37–45, doi:10.1016/s0378-4347(01)00431-5.

41. Song, H.; Wang, X.; Hou, S.; Zhang, Y.; Luo, X.; Li, T.; Ji, S. Economical Irregular Silica as an Effective Dispersive Solid-Phase Extraction Sorbent for the Quantification of Calcitriol in Soft Capsules. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2021**, *203*, 114227, doi:10.1016/j.jpba.2021.114227.

42. Hao, N.; Chorsi, H.T.; Zhang, J.X.J. Hierarchical Lotus Leaf-Like Mesoporous Silica Material with Unique Bilayer and Hollow Sandwich-Like Folds: Synthesis, Mechanism, and Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2044–2049, doi:10.1021/acssuschemeng.6b02893.

43. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: Cambridge, 1990;

44. Akhtar, S.; Günday, Ş.T.; Jermy, B.R.; Almessiere, M.A.; Bozkurt, A. A Novel Approach to Produce Monodisperse Hollow Pure Silica Spheres. *J. Saudi Chem. Soc.* **2019**, *23*, 477–485, doi:10.1016/j.jscs.2018.09.002.

45. Dourdain, S. Caractérisation Structurale, Poreuse et Mécanique de Films Minces de Silice Mésoporeuse. Influence de La Fonctionnalisation, 2006.

46. Jordan, J.D.; Dunbar, R.A.; Bright, F.V. Aerosol-Generated Sol-Gel-Derived Thin Films as Biosensing Platforms. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *332*, 83–91, doi:10.1016/0003-2670(96)00154-7.

47. Travaglini, L.; Picchetti, P.; Del Giudice, A.; Galantini, L.; De Cola, L. Tuning and Controlling the Shape of Mesoporous Silica Particles with CTAB/Sodium Deoxycholate Catanionic Mixtures. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *279*, 423–431, doi:10.1016/j.micromeso.2019.01.030.

48. Fuertes, A.B. Synthesis of Mesostructured Silica with Tailorable Textural Porosity and Particle Size. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1494–1497, doi:10.1016/j.matlet.2003.10.016.

49. Sun, Z.; Deng, Y.; Wei, J.; Gu, D.; Tu, B.; Zhao, D. Hierarchically Ordered Macro-/Mesoporous Silica Monolith: Tuning Macropore Entrance Size for Size-Selective Adsorption of Proteins. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2176–2184, doi:10.1021/cm103704s.

50. Yang, L.M.; Wang, Y.J.; Luo, G.S.; Dai, Y.Y. Functionalization of SBA-15 Mesoporous Silica with Thiol or Sulfonic Acid Groups under the Crystallization Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84*, 275–282, doi:10.1016/j.micromeso.2005.05.037.

51. Singh, S.; Basu, H.; Bassan, M.K.T.; Singhal, R.K. Thiol Functionalised Silica Microsphere Loaded Polymeric Hydrogel: Development of a Novel Hybrid Sorbent for Removal of Lead and Cadmium. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131659, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131659.

52. Zheng, H.; Hu, D.; Zhang, L.; Ma, C.; Rufford, T. Thiol Functionalized Mesoporous Silicas for Selective Adsorption of Precious Metals. *Miner. Eng.* **2012**, *35*, 20–26, doi:10.1016/j.mineng.2012.04.006.

53. Liu, G.; Tian, M.; Lu, M.; Shi, W.; Li, L.; Gao, Y.; Li, T.; Xu, D. Preparation of Magnetic MOFs for Use as a Solid-Phase Extraction Absorbent for Rapid Adsorption of Triazole Pesticide Residues in Fruits Juices and Vegetables. *J. Chromatogr. B* **2021**, *1166*, 122500, doi:10.1016/j.jchromb.2020.122500.

54. Uflyand, I.E.; Zhinzhilo, V.A.; Nikolaevskaya, V.O.; Kharisov, B.I.; González, C.M.O.; Kharissova, O.V. Recent Strategies to Improve MOF Performance in Solid Phase Extraction of Organic Dyes. *Microchem. J.* **2021**, *168*, 106387, doi:10.1016/j.microc.2021.106387.

55. Bigdeli, F.; Rouhani, F.; Morsali, A.; Ramazani, A. Ultrasonic-Assisted Synthesis of the Nanostructures of a Co(II) Metal Organic Framework as a Highly Sensitive Fluorescence Probe of Phenol Derivatives. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *62*, 104862, doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104862.

56. Khoobi, A.; Salavati-Niasari, M.; Ghani, M.; Ghoreishi, S.M.; Gholami, A. Multivariate Optimization Methods for In-Situ Growth of LDH/ZIF-8 Nanocrystals on Anodized Aluminium Substrate as a Nanosorbent for Stir Bar Sorptive Extraction in Biological and Food Samples. *Food Chem.* **2019**, *288*, 39–46, doi:10.1016/j.foodchem.2019.02.118.

57. Martínez-Pérez-Cejuela, H.; Benavente, F.; Simó-Alfonso, E.F.; Herrero-Martínez, J.M. A Hybrid Nano-MOF/Polymer Material for Trace Analysis of Fluoroquinolones in Complex Matrices at Microscale by on-Line Solid-Phase Extraction Capillary Electrophoresis. *Talanta* **2021**, *233*, 122529, doi:10.1016/j.talanta.2021.122529.

58. Romm, F. *Microporous Media: Synthesis, Properties, and Modeling*; CRC Press, 2004; ISBN 978-0-203-02573-4.

59. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.

60. O'Reilly, N.; Giri, N.; James, S.L. Porous Liquids. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 3020–3025, doi:10.1002/chem.200700090.

61. Jie, K.; Zhou, Y.; Ryan, H.P.; Dai, S.; Nitschke, J.R. Engineering Permanent Porosity into Liquids. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005745, doi:10.1002/adma.202005745.

62. Li, Y. Research Progress of Porous Liquids. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 13664–13672, doi:https://doi.org/10.1002/slct.202003957.

63. Giri, N.; Davidson, C.E.; Melaugh, G.; Pópolo, M.G.D.; Jones, J.T.A.; Hasell, T.; Cooper, A.I.; Horton, P.N.; Hursthouse, M.B.; James, S.L. Alkylated Organic Cages: From Porous Crystals to Neat Liquids. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2153–2157, doi:10.1039/C2SC01007K.

64. Melaugh, G.; Giri, N.; Davidson, C.E.; James, S.L.; Pópolo, M.G.D. Designing and Understanding Permanent Microporosity in Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9422–9431, doi:10.1039/C4CP00582A.

65. Jie, K.; Onishi, N.; Schott, J.A.; Popovs, I.; Jiang, D.; Mahurin, S.; Dai, S. Transforming Porous Organic Cages into Porous Ionic Liquids via a Supramolecular Complexation Strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2268–2272, doi:10.1002/anie.201912068.

66. Ma, L.; Haynes, C.J.E.; Grommet, A.B.; Walczak, A.; Parkins, C.C.; Doherty, C.M.; Longley, L.; Tron, A.; Stefankiewicz, A.R.; Bennett, T.D.; et al. Coordination Cages as Permanently Porous Ionic Liquids. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 270–275, doi:10.1038/s41557-020-0419-2.

67. Bennett, T.D.; Tan, J.-C.; Yue, Y.; Baxter, E.; Ducati, C.; Terrill, N.J.; Yeung, H.H.-M.; Zhou, Z.; Chen, W.; Henke, S.; et al. Hybrid Glasses from Strong and Fragile Metal-Organic Framework Liquids. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8079, doi:10.1038/ncomms9079.

68. Gaillac, R.; Pullumbi, P.; Beyer, K.A.; Chapman, K.W.; Keen, D.A.; Bennett, T.D.; Coudert, F.-X. Liquid Metal–organic Frameworks. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 1149–1154, doi:10.1038/nmat4998.

69. Zhou, C.; Longley, L.; Krajnc, A.; Smales, G.J.; Qiao, A.; Erucar, I.; Doherty, C.M.; Thornton, A.W.; Hill, A.J.; Ashling, C.W.; et al. Metal-Organic Framework Glasses with Permanent Accessible Porosity. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5042, doi:10.1038/s41467-018-07532-z.

70. Zhang, J.; Chai, S.-H.; Qiao, Z.-A.; Mahurin, S.M.; Chen, J.; Fang, Y.; Wan, S.; Nelson, K.; Zhang, P.; Dai, S. Porous Liquids: A Promising Class of Media for Gas Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 932–936, doi:10.1002/anie.201409420.

71. Winey, K.I.; Vaia, R.A. Polymer Nanocomposites. *MRS Bull.* **2007**, *32*, 314–322, doi:10.1557/mrs2007.229.

72. Rodriguez, R.; Herrera, R.; Archer, L.A.; Giannelis, E.P. Nanoscale Ionic Materials. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4353–4358, doi:10.1002/adma.200801975.

73. Fernandes, N.J.; Wallin, T.J.; Vaia, R.A.; Koerner, H.; Giannelis, E.P. Nanoscale Ionic Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 84–96, doi:10.1021/cm402372q.

74. Li, P.; Schott, J.A.; Zhang, J.; Mahurin, S.M.; Sheng, Y.; Qiao, Z.-A.; Hu, X.; Cui, G.; Yao, D.; Brown, S.; et al. Electrostatic-Assisted Liquefaction of Porous Carbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14958–14962, doi:10.1002/anie.201708843.

75. Liu, Y.; Bai, Y.; Tian, T. Preparation of Porous Liquid Based on Silicalite-1. *Materials* **2019**, *12*, 3984, doi:10.3390/ma12233984.

76. Kumar, R.; Dhasaiyan, P.; Naveenkumar, P.M.; Sharma, K.P. A Solvent-Free Porous Liquid Comprising Hollow Nanorod–polymer Surfactant Conjugates†. *Nanoscale Adv* **2019**, *1*, 4067–4075.

77. Giri, N.; Del Pópolo, M.G.; Melaugh, G.; Greenaway, R.L.; Rätzke, K.; Koschine, T.; Pison, L.; Gomes, M.F.C.; Cooper, A.I.; James, S.L. Liquids with Permanent Porosity. *Nature* **2015**, *527*, 216–220, doi:10.1038/nature16072.

78. Zhang, F.; Yang, F.; Huang, J.; Sumpter, B.G.; Qiao, R. Thermodynamics and Kinetics of Gas Storage in Porous Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 7195–7200, doi:10.1021/acs.jpcb.6b04784.

79. Greenaway, R.L.; Holden, D.; Eden, E.G.B.; Stephenson, A.; Yong, C.W.; Bennison, M.J.; Hasell, T.; Briggs, M.E.; James, S.L.; Cooper, A.I. Understanding Gas Capacity, Guest Selectivity, and Diffusion in Porous Liquids. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2640–2651, doi:10.1039/C6SC05196K.

80. Egleston, B.D.; Luzyanin, K.V.; Brand, M.C.; Clowes, R.; Briggs, M.E.; Greenaway, R.L.; Cooper, A.I. Controlling Gas Selectivity in Molecular Porous Liquids by Tuning the Cage Window Size. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7432–7436, doi:10.1002/ange.201914037.

81. Tozawa, T.; Jones, J.T.A.; Swamy, S.I.; Jiang, S.; Adams, D.J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S.Y.; et al. Porous Organic Cages. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–978, doi:10.1038/nmat2545.

82. Atilhan, M.; Cincotti, A.; Aparicio, S. Nanoscopic Characterization of Type II Porous Liquid and Its Use for CO2 Absorption from Molecular Simulation. *J. Mol. Liq.* **2021**, *330*, 115660, doi:10.1016/j.molliq.2021.115660.

83. Liu, H.; Liu, B.; Lin, L.-C.; Chen, G.; Wu, Y.; Wang, J.; Gao, X.; Lv, Y.; Pan, Y.; Zhang, X.; et al. A Hybrid Absorption–adsorption Method to Efficiently Capture Carbon. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5147, doi:10.1038/ncomms6147.

84. Cahir, J.; Ying Tsang, M.; Lai, B.; Hughes, D.; Ashraf Alam, M.; Jacquemin, J.; Rooney, D.; L. James, S. Type 3 Porous Liquids Based on Non-Ionic Liquid Phases – a Broad and Tailorable Platform of Selective, Fluid Gas Sorbents. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2077–2084, doi:10.1039/C9SC05770F.

85. Rogers, R.D.; Seddon, K.R. Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science* **2003**.

86. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084, doi:10.1021/cr980032t.

87. Shan, W.; Fulvio, P.F.; Kong, L.; Schott, J.A.; Do-Thanh, C.-L.; Tian, T.; Hu, X.; Mahurin, S.M.; Xing, H.; Dai, S. New Class of Type III Porous Liquids: A Promising Platform for Rational Adjustment of Gas Sorption Behavior. **2018**.

88. Liu, S.; Liu, J.; Hou, X.; Xu, T.; Tong, J.; Zhang, J.; Ye, B.; Liu, B. Porous Liquid: A Stable ZIF-8 Colloid in Ionic Liquid with Permanent Porosity. *Langmuir* **2018**, *34*, 3654–3660, doi:10.1021/acs.langmuir.7b04212.

89. Costa Gomes, M.; Pison, L.; Červinka, C.; Padua, A. Porous Ionic Liquids or Liquid Metal–Organic Frameworks? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11909–11912, doi:https://doi.org/10.1002/anie.201805495.

90. Avila, J.; Lepre, L.F.; Santini, C.C.; Tiano, M.; Denis-Quanquin, S.; Chung Szeto, K.; Padua, A.A.H.; Costa Gomes, M. High-Performance Porous Ionic Liquids for Low-Pressure CO2 Capture**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12876–12882, doi:10.1002/anie.202100090.

91. Avila, J.; Červinka, C.; Dugas, P.-Y.; Pádua, A.A.H.; Costa Gomes, M. Porous Ionic Liquids: Structure, Stability, and Gas Absorption Mechanisms. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2001982, doi:10.1002/admi.202001982.

92. Syoufian, A.; Manako, Y.; Nakashima, K. Sol-Gel Preparation of Photoactive Srilankite-Type Zirconium Titanate Hollow Spheres by Templating Sulfonated Polystyrene Latex Particles. *Powder Technol.* **2015**, *280*, 207–210, doi:10.1016/j.powtec.2015.04.059.

93. Liu, C.; Ge, C.; Wang, A.; Yin, H.; Ren, M.; Zhang, Y.; Yu, L.; Jiang, T. Synthesis of Porous Hollow Silica Spheres Using Functionalized Polystyrene Latex Spheres as Templates. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 1458–1463, doi:10.1007/s11814-010-0366-5.

94. Øye, G.; Glomm, W.R.; Vrålstad, T.; Volden, S.; Magnusson, H.; Stöcker, M.; Sjöblom, J. Synthesis, Functionalisation and Characterisation of Mesoporous Materials and Sol–gel Glasses for Applications in Catalysis, Adsorption and Photonics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 17–32, doi:10.1016/j.cis.2006.05.010.

95. Jabariyan, S.; Zanjanchi, M.A. A Simple and Fast Sonication Procedure to Remove Surfactant Templates from Mesoporous MCM-41. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 1087–1093, doi:10.1016/j.ultsonch.2012.01.012.

96. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552, doi:10.1126/science.279.5350.548.

97. Zhou, B.; Qi, N.; Wang, B.; Chen, Z.Q. Effect of Swelling Agent on the Pore Structure of SBA-15 Studied by Positron Annihilation. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *475*, 961–968, doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.056.

98. Yamada, H.; Ujiie, H.; Urata, C.; Yamamoto, E.; Yamauchi, Y.; Kuroda, K. A Multifunctional Role of Trialkylbenzenes for the Preparation of Aqueous Colloidal Mesostructured/Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Pore Size, Particle Diameter, and Morphology. *Nanoscale* **2015**, *7*, 19557–19567, doi:10.1039/C5NR04465K.

99. Musić, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. Precipitation of Amorphous SiO2 Particles and Their Properties. *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 89–94, doi:10.1590/S0104-66322011000100011.

100. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)4 and R″Si(OR′)3 Precursors. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 140–145, doi:10.1016/j.molstruc.2008.08.025.

101. Serra, J.; González, P.; Liste, S.; Serra, C.; Chiussi, S.; León, B.; Pérez-Amor, M.; Ylänen, H.O.; Hupa, M. FTIR and XPS Studies of Bioactive Silica Based Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *332*, 20–27, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.013.

102. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758, doi:10.1351/pac199466081739.

103. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Beurroies, I.; Llewellyn, P.; Denoyel, R. Texture Des Matériaux Divisés - Taille de Pores Des Matériaux Nanoporeux Par Adsorption d'azote 2017.

104. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Beurroies, I.; Llewellyn, P.; Denoyel, R. Texture Des Matériaux Divisés - Aire Spécifique Ds Matériaux Pulvérulents Ou Nanoporeux 2017.

105. Tekin, R.; Warzywoda, J.; Sacco, A. The Effect of Gaseous Ammonia Treatment of AM-6 Crystallized in the Presence of Tetramethylammonium Cations on Their Removal from the Crystal Pores, and the Crystal Quality and Structure of AM-6. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *251*, 94–104, doi:10.1016/j.micromeso.2017.05.051.

106. Chu, B.; Zhou, Z. Physical Chemistry of Polyoxyalkylene Block Copolymer Surfactants. In *Nonionic Surfactants*; CRC Press, 1996 ISBN 978-0-203-74565-6.

107. Managa, M.; Pitchou Ngoy, B.; Mafukidze, D.; Nyokong, T. Incorporation of Metal Free and Ga 5,10,15,20-Tetrakis(4-Bromophenyl) Porphyrin into Pluronic F127-Folic Acid Micelles. *J. Lumin.* **2018**, *194*, 739–746, doi:10.1016/j.jlumin.2017.09.045.

108. Managa, M.; Britton, J.; Amuhaya, E.K.; Nyokong, T. Photophysical Properties of GaCl 5,10,15,20-Tetra(1-Pyrenyl)Porphyrinato Incorporated into Pluronic F127 Micelle. *J. Lumin.* **2017**, *185*, 34–41, doi:10.1016/j.jlumin.2016.12.043.

109. Kerkhofs, S.; Willhammar, T.; Van Den Noortgate, H.; Kirschhock, C.E.A.; Breynaert, E.; Van Tendeloo, G.; Bals, S.; Martens, J.A. Self-Assembly of Pluronic F127—Silica Spherical Core–Shell Nanoparticles in Cubic Close-Packed Structures. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5161–5169, doi:10.1021/acs.chemmater.5b01772.

110. Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843, doi:10.1021/ja00053a020.

111. Ulagappan, N.; Rao, C.N.R. Evidence for Supramolecular Organization of Alkane and Surfactant Molecules in the Process of Forming Mesoporous Silica. *Chem. Commun.* **1996**, 2759–2760, doi:10.1039/CC9960002759.

112. Pirngruber, G.; Frunz, L.; Lüchinger, M. The Characterisation and Catalytic Properties of Biomimetic Metal–peptide Complexes Immobilised on Mesoporous Silica. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2009**, *11*, 2928–2938, doi:10.1039/b819678h.

113. Yang, L.M.; Wang, Y.J.; Luo, G.S.; Dai, Y.Y. Functionalization of SBA-15 Mesoporous Silica with Thiol or Sulfonic Acid Groups under the Crystallization Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84*, 275–282, doi:10.1016/j.micromeso.2005.05.037.

114. Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J.S.; Penner, T.L. Incorporation of Phenoxy Groups in Self-Assembled Monolayers of Trichlorosilane Derivatives. Effects on Film Thickness, Wettability, and Molecular Orientation. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136–6144, doi:10.1021/ja00226a031.

115. Hao, S.; Chang, H.; Xiao, Q.; Zhong, Y.; Zhu, W. One-Pot Synthesis and CO2 Adsorption Properties of Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Functionalized with APTMS. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12873–12882, doi:10.1021/jp200252u.

116. Wang, X.; Lin, K.S.K.; Chan, J.C.C.; Cheng, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763–1769, doi:10.1021/jp045798d.

117. Wei, Q.; Nie, Z.; Hao, Y.; Chen, Z.; Zou, J.; Wang, W. Direct Synthesis of Thiol-Ligands-Functionalized SBA-15: Effect of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Concentration on Pore Structure. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3611–3615, doi:10.1016/j.matlet.2005.06.034.

118. Margolese, D.; Melero, J.A.; Christiansen, S.C.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448–2459, doi:10.1021/cm0010304.

119. Tsai, C.-T.; Pan, Y.-C.; Ting, C.-C.; Vetrivel, S.; Chiang, A.S.T.; Fey, G.T.K.; Kao, H.-M. A Simple One-Pot Route to Mesoporous Silicas SBA-15 Functionalized with Exceptionally High Loadings of Pendant Carboxylic Acid Groups. *Chem. Commun.* **2009**, 5018–5020, doi:10.1039/B909680A.

120. Sananas Israel, S. Surfaces de Silice Fonctionnalisées Par Voie CO2 Supercritique: Effet Du Confinement et Comportement En Solution Aqueuse, 2018.

121. Ferreira, A.R.; Neves, L.A.; Ribeiro, J.C.; Lopes, F.M.; Coutinho, J.A.P.; Coelhoso, I.M.; Crespo, J.G. Removal of Thiols from Model Jet-Fuel Streams Assisted by Ionic Liquid Membrane Extraction. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 144–154, doi:10.1016/j.cej.2014.06.107.

122. Fotoohi, B.; Mercier, L. Some Insights into the Chemistry of Gold Adsorption by Thiol and Amine Functionalized Mesoporous Silica in Simulated Thiosulfate System. *Hydrometallurgy* **2015**, *156*, 28–39, doi:10.1016/j.hydromet.2015.05.010.

123. Fang, Y.; Chen, Y.; Li, X.; Zhou, X.; Li, J.; Tang, W.; Huang, J.; Jin, J.; Ma, J. Gold on Thiol-Functionalized Magnetic Mesoporous Silica Sphere Catalyst for the Aerobic Oxidation of Olefins. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, *392*, 16–21, doi:10.1016/j.molcata.2014.04.032.

124. Nemmers, S.; Horne, D.K.; Bale, H.D. In Situ Small-Angle x-Ray Scattering from Coal during Fluid Extraction. *J Appl Phys* **1990**, *68*, doi:10.1063/1.346366.

125. Hoinkis, E. Small Angle Neutron Scattering Study of C6D6 Condensation in a Mesoporous Glass. *Langmuir* **1996**, *12*, 4299–4302, doi:10.1021/la9600412.

126. Sel, O.; Brandt, A.; Wallacher, D.; Thommes, M.; Smarsly, B. Pore Hierarchy in Mesoporous Silicas Evidenced by In-Situ SANS during Nitrogen Physisorption. *Langmuir* **2007**, *23*, 4724–4727, doi:10.1021/la063715+.

127. Mascotto, S.; Wallacher, D.; Kuschel, A.; Polarz, S.; Zickler, G.A.; Timmann, A.; Smarsly, B.M. Adsorption in Periodically Ordered Mesoporous Organosilica Materials Studied by in Situ Small-Angle X-Ray Scattering and Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* **2010**, *26*, 6583–6592, doi:10.1021/la903934r.

128. Brochier, D. *Cryostat à Température Variable Pour Mesures Neutroniques Ou Optiques*; Service environnement des échantillons; Institut Max Von Laue Paul Langevin: Grenoble, 1977;

129. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**.

130. Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. Direct Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Containing Iodopropyl Groups. A Useful Function for Chemical Modifications. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 911–915, doi:10.1039/B703155F.

131. Tsouris, C. Uranium Extraction: Fuel from Seawater. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 1–3, doi:10.1038/nenergy.2017.22.

132. Sholl, D.S.; Lively, R.P. Seven Chemical Separations to Change the World. *Nature* **2016**, *532*, 435–437, doi:10.1038/532435a.

133. Das, S.; Brown, S.; Mayes, R.T.; Janke, C.J.; Tsouris, C.; Kuo, L.-J.; Gill, G.; Dai, S. Novel Poly(Imide Dioxime) Sorbents: Development and Testing for Enhanced Extraction of Uranium from Natural Seawater. *Chem. Eng. J.* **2016**, *298*, 125–135, doi:10.1016/j.cej.2016.04.013.

134. Wen, J.; Li, Q.; Li, H.; Chen, M.; Hu, S.; Cheng, H. Nano-TiO2 Imparts Amidoximated Wool Fibers with Good Antibacterial Activity and Adsorption Capacity for Uranium(VI) Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 1826–1833, doi:10.1021/acs.iecr.7b04380.

135. Zhuang, Z.; Chen, H.; Lin, Z.; Dang, Z. Mn 2 O 3 Hollow Spheres Synthesized Based on an Ion-Exchange Strategy from Amorphous Calcium Carbonate for Highly Efficient Trace-Level Uranyl Extraction. *Environ. Sci. Nano* **2016**, *3*, 1254–1258, doi:10.1039/C6EN00411C.

136. Sun, Q.; Aguila, B.; Perman, J.; Ivanov, A.S.; Bryantsev, V.S.; Earl, L.D.; Abney, C.W.; Wojtas, L.; Ma, S. Bio-Inspired Nano-Traps for Uranium Extraction from Seawater and Recovery from Nuclear Waste. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1644, doi:10.1038/s41467-018-04032-y.

137. Ying, Y.; Pourrahimi, A.M.; Sofer, Z.; Matějková, S.; Pumera, M. Radioactive Uranium Preconcentration via Self-Propelled Autonomous Microrobots Based on Metal–Organic Frameworks. *ACS Nano* **2019**, *13*, 11477–11487, doi:10.1021/acsnano.9b04960.

138. Yuan, Y.; Feng, S.; Feng, L.; Yu, Q.; Liu, T.; Wang, N. A Bio-Inspired Nano-Pocket Spatial Structure for Targeting Uranyl Capture. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 4292–4298, doi:10.1002/ange.201916450.

139. Maaz, M.; Elzein, T.; Barroca-Aubry, N.; Simoni, E.; Costa, L.; Nsouli, B.; Roger, P. New Insights on Uranium Recovery from Seawater and Aqueous Media. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100461, doi:10.1016/j.apmt.2019.100461.

140. Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1–22, doi:10.1016/j.jclepro.2012.12.037.

141. Rout, T.K.; Sengupta, D.K.; Kaur, G.; Kumar, S. Enhanced Removal of Dissolved Metal Ions in Radioactive Effluents by Flocculation. *Int. J. Miner. Process.* **2006**, *80*, 215–222, doi:10.1016/j.minpro.2006.04.006.

142. Cho, Y.; Komarneni, S. Cation Exchange Equilibria of Cesium and Strontium with K-Depleted Biotite and Muscovite. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *44*, 15–20, doi:10.1016/j.clay.2008.12.015.

143. Rawat, N.; Mohapatra, P.K.; Lakshmi, D.S.; Bhattacharyya, A.; Manchanda, V.K. Evaluation of a Supported Liquid Membrane Containing a Macrocyclic Ionophore for Selective Removal of Strontium from Nuclear Waste Solution. *J. Membr. Sci.* **2006**, *275*, 82–88, doi:10.1016/j.memsci.2005.09.006.

144. He, Y.; Chen, Y.-G.; Zhang, K.-N.; Ye, W.-M.; Wu, D.-Y. Removal of Chromium and Strontium from Aqueous Solutions by Adsorption on Laterite. *Arch. Environ. Prot.* **2019**, *45*, 11–20, doi:10.24425/aep.2019.128636.

145. He, Y.; Chen, Y.; Ye, W.; Zhang, X. Effects of Contact Time, PH, and Temperature on Eu(III) Sorption onto MX-80 Bentonite. *Chem. Phys.* **2020**, *534*, 110742, doi:10.1016/j.chemphys.2020.110742.

146. Montavon, G.; Markai, S.; Andrés, Y.; Grambow, B. Complexation Studies of Eu(III) with Alumina-Bound Polymaleic Acid: Effect of Organic Polymer Loading and Metal Ion Concentration. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3303–3309, doi:10.1021/es010312h.

147. Schlegel, M.L.; Pointeau, I.; Coreau, N.; Reiller, P. Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4423–4431, doi:10.1021/es0498989.

148. Tan, X.; Fan, Q.; Wang, X.; Grambow, B. Eu(III) Sorption to TiO2 (Anatase and Rutile): Batch, XPS, and EXAFS Studies. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3115–3121, doi:10.1021/es803431c.

149. Sheng, G.D.; Shao, D.D.; Fan, Q.H.; Xu, D.; Chen, Y.X.; Wang, X.K. Effect of PH and Ionic Strength on Sorption of Eu(III) to MX-80 Bentonite: Batch and XAFS Study. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 621–630, doi:10.1524/ract.2009.1656.

150. Zhang, P.; Wang, L.; Yuan, L.-Y.; Lan, J.-H.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. Sorption of Eu(III) on MXene-Derived Titanate Structures: The Effect of Nano-Confined Space. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 1200–1209, doi:10.1016/j.cej.2019.03.286.

151. Awwad, N.S.; Gad, H.M.H.; Ahmad, M.I.; Aly, H.F. Sorption of Lanthanum and Erbium from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Rice Husk. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2010**, *81*, 593–599, doi:10.1016/j.colsurfb.2010.08.002.

152. Tadjarodi, A.; Jalalat, V.; Zare-Dorabei, R. Adsorption of La(III) in Aqueous Systems by N-(2-Hydroxyethyl) Salicylaldimine-Functionalized Mesoporous Silica. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *61*, 113–119, doi:10.1016/j.materresbull.2014.09.036.

153. Zhu, Y.; Zheng, Y.; Wang, A. Preparation of Granular Hydrogel Composite by the Redox Couple for Efficient and Fast Adsorption of La(III) and Ce(III). *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1416–1425, doi:10.1016/j.jece.2014.11.028.

154. Li, G.; Zhao, Z.; Liu, J.; Jiang, G. Effective Heavy Metal Removal from Aqueous Systems by Thiol Functionalized Magnetic Mesoporous Silica. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 277–283, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.015.

155. Arakaki, L.N.H.; da Fonseca, M.G.; da Silva Filho, E.C.; de M. Alves, A.P.; de Sousa, K.S.; Silva, A.L.P. Extraction of Pb(II), Cd(II), and Hg(II) from Aqueous Solution by Nitrogen and Thiol Functionality Grafted to Silica Gel Measured by Calorimetry. *Thermochim. Acta* **2006**, *450*, 12–15, doi:10.1016/j.tca.2006.06.012.

156. Lihua, L.; Li, T.; Yang, G.; Wang, Y.; Tang, A.; Ling, Y. Synthesis of Thiol-Functionalized Mesoporous Calcium Silicate and Its Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6201–6215, doi:10.1016/j.jece.2017.11.046.

157. Ellison, S.L..; Rosslein, M.; Williams, A. Guide EURACHEM/CITAS: Quantifier l'incertitude Dans Les Mesures Analytiques.

158. Lieser, K.H.; Quandt-Klenk, S.; Thybusch, B. Sorption of Uranyl Ions on Hydrous Silicon Dioxide. *Radiochim. Acta* **1992**, *57*, 45–50, doi:10.1524/ract.1992.57.1.45.

159. Liu, G.; Mei, H.; Zhu, H.; Fang, M.; Alharbi, N.S.; Hayat, T.; Chen, C.; Tan, X. Investigation of U(VI) Sorption on Silica Aerogels: Effects of Specific Surface Area, PH and Coexistent Electrolyte Ions. *J. Mol. Liq.* **2017**, *246*, 140–148, doi:10.1016/j.molliq.2017.09.066.

160. Zhou, M.; Ge, X.; Ke, D.-M.; Tang, H.; Zhang, J.-Z.; Calvaresi, M.; Gao, B.; Sun, L.; Su, Q.; Wang, H. The Bioavailability, Biodistribution, and Toxic Effects of Silica-Coated Upconversion Nanoparticles in Vivo. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 218, doi:10.3389/fchem.2019.00218.

161. Li, Y.; Jiao, J.; Yan, P.; Liu, L.; Wang, J.; Wang, Y.; Huang, L.; Liu, J.; Belfiore, L.A.; Tang, J. Synthesis and Tunable Photoresponse for Core-Shell Structured

NaGdF4:Yb,Er@SiO2@Eu(TTA)3Phen Nanocomplexes. *Scr. Mater.* **2018**, *152*, 1–5, doi:10.1016/j.scriptamat.2018.03.045.

162. Arifin, E.; Lee, J.-K. The Distance-Dependent Fluorescence Enhancement Phenomena in Uniform Size Ag@SiO2@SiO2(Dye) Nanocomposites. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, doi:10.5012/bkcs.2013.34.2.539.

163. Pienpinijtham, P.; Xia Han, X.; Suzuki, T.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S.; Ozaki, Y. Micrometer-Sized Gold Nanoplates: Starch -Mediated Photochemical Reduction Synthesis and Possibility of Application to Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9636–9641, doi:10.1039/C2CP40330G.

164. Wang, C.; Kan, C.; Zhu, J.; Zeng, X.; Wang, X.; Li, H.; Shi, D. Synthesis of High-Yield Gold Nanoplates: Fast Growth Assistant with Binary Surfactants. *J. Nanomater.* **2010**, doi:10.1155/2010/969030.

ANNEXES

Table des matières des annexes

Table des matières des annexes ..... -181-

Annexe 1 : Synthèse des nanosphères ..... -183-

Annexe 2 : Microscopie Electronique en Transmission (MET)..... -184-

Annexe 3 : Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (DXPA et DNPA) .....-186-

Annexe 4 : InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ..... -189-

Annexe 5 : Sorption d'azote ..... -191-

Annexe 6 : Calcul de microporosité dans la nanocoquille de silice ..... -195-

Annexe 7 : Equations des facteurs de forme et de structure utilisés pour l'ajustement des données DXPA et DNPA..... -197-

Annexe 8 : Modélisation de la désorption d'azote in-situ à la DNPA ..... -200-

Annexe 9 : Spectroscopie à Fluorescence X ..... -201-

Annexe 1 : Synthèse des nanosphères

Tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse des nanosphères sont de source commerciale et n'ont pas reçu de traitement de purification. Le tetramethyl orthosilicate, le Pluronic F-127, le poly(éthylène glycol) 4-nonylphenyl 3-sulfopropyl éther potassium salt, le (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (95%), le mésitylene et l'acétone ont été achetés chez Sigma-Aldrich; et le N,N-didecyl-N-methyl-N-(3-trimethoxysilylpropyl)ammonium chloride (42% méthanol) chez abcr.

Préparation des sphères creuses de silice

Les sphères creuses ont été synthétisées en mélangeant 1,0g de 1,3,5-trimethylbenzene, 0,87 g de K_2SO_4 et 1,0 g triblock copolymers F127 avec 60mL d'eau déionisée dans un ballon de 250 mL sous agitation magnétique. Cette solution a été mélangée à une température comprise entre 13 et 16°C pendant 4 heures grâce à un bain d'eau thermo régulé. Ensuite, 2,43 g de tétraméthoxysilane (TMOS) et 0,78 g de (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (MPTMS) ont été ajoutés à la solution, toujours sous agitation. Après 24 heures de réaction à 13-16°C, la solution a été chauffée à 100°C sur chauffe-ballon puis laissée à nouveau 24 heures. Ensuite, la solution est filtrée sur Büschner et lavée 3 fois à l'eau ultra-pure. La poudre résultante est séchée à 100°C en étuve puis calcinée à 550°C dans un four sous air pendant 10 heures pour obtenir une poudre blanche de nanosphères de silice.

Préparation du liquide poreux

Les sphères creuses précédemment synthétisées sont mélangées grace à un agitateur magnétique dans une bouteille en verre avec 20 mL d'une solution aqueuse à pH 8 et introduite dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes. Par la suite, 2,0 mL d'organosilane sont ajoutés sous agitation vigoureuse. Après 24 heures de mélange, les sphères greffées (HSgreffées) sont rincées par centrifugation : 3 fois à l'eau et 3 fois à l'éthanol. La poudre blanche résultante est séchée à 100°C en étuve pendant une nuit.

La poudre de HSgreffées est ensuite fonctionnalisée pour être rendue liquide. Pour cela, 15,0 mL d'une solution de poly(éthylène glycol) avec une branche sulfonate sont ajoutés sous agitation à la poudre dans un ballon sur bain d'huile à 70°C. Après 24 heures de mélange, l'excès de PEG est retiré de la solution par rinçage au toluène chaud (3 fois). Enfin, la phase aqueuse est séchée dans un bain d'huile à 70°C pour 24h. L'échantillon résultant est mélangé à

15,0 mL d'acétone et centrifugé. Le sol transparent est alors récupéré et séché sur bain d'huile à 70°C. Après 24 heures, le liquide poreux est récupéré. Il est stocké à température ambiante dans des pots fermés sous air.

Annexe 2 : Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Dans la microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon. Celui-ci interagit avec les atomes de l'échantillon conduisant à la production d'un rayonnement signature des interactions électron-matière. La microscopie en transmission récupère les rayonnements transmis à travers l'échantillon pour créer l'image. En effet, si l'échantillon est suffisamment fin, moins d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, une partie des électrons vont être transmis tandis qu'une autre partie sera diffusée. Grâce à un diaphragme entre l'échantillon et le détecteur, il est possible de récupérer les électrons transmis ou diffus. Le principe du MET est détaillé dans la *Figure A 1*.

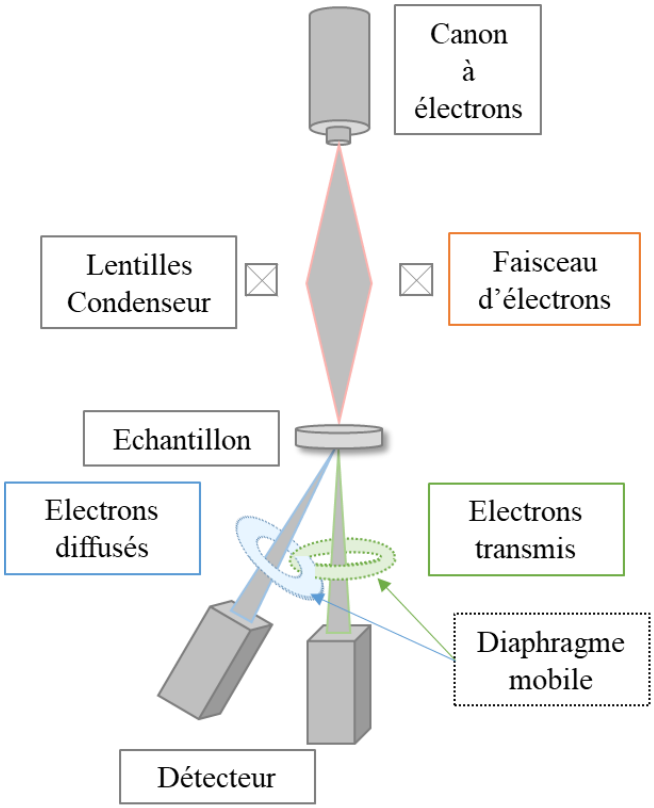


Figure A 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MET : en vert le diaphragme en position champ clair, en bleu la position champ sombre.

Deux modes d'imagerie sont retrouvés lorsque ce type de microscope est utilisé. Le champ clair dans lequel seuls les électrons transmis forment une image. Dans ce cas, l'échantillon apparaît sombre sur un fond clair. En effet, les parties sombres correspondent aux endroits où les électrons sont diffractés c'est-à-dire où est l'échantillon. Le champ sombre, quant à lui, est obtenu grâce à un diaphragme placé dans le plan focal, un angle particulier du faisceau est alors sélectionné. Dans ce type d'image, l'échantillon parait clair sur un fond sombre. Dans cette thèse, la plupart des images ont été faites en champ clair.

Annexe 3 : Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (DXPA et DNPA)

Principe de fonctionnement

La diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de rayons X ou de neutrons de faible divergence angulaire, de longueur d'onde **λ** connue, sur un échantillon d'épaisseur **e** ; Ce principe est illustré en *Figure A 2*.

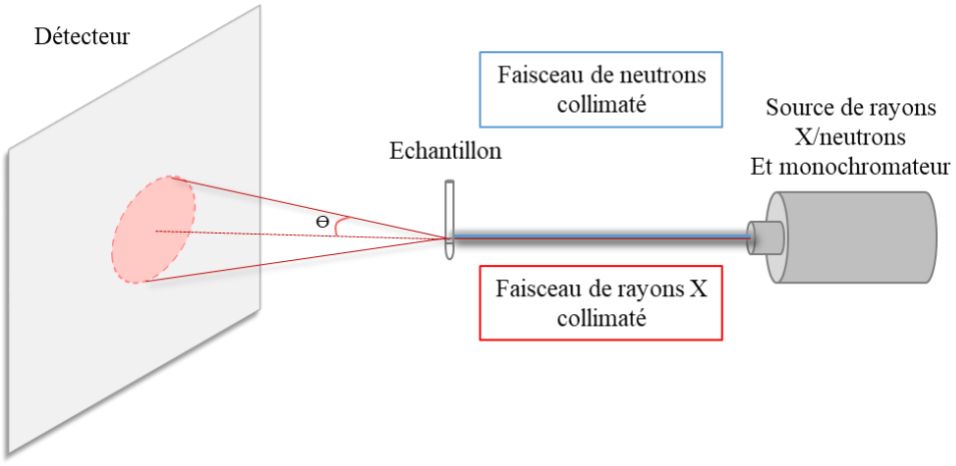


Figure A 2 : Schéma du principe de la diffusion de rayons X aux petits angles

Lors de l'expérience, une partie des photons des rayons X (ou des neutrons) est diffusée suite à l'interaction avec le cortège électronique (ou des protons) des atomes de l'échantillon. Les interactions induisant cette déviation dépendent de la densité électronique des atomes présents dans l'échantillon étudié. L'expérience permet de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon, **I(q)**, en fonction du vecteur de diffusion **q** via un détecteur placé après l'échantillon.

Dans le cas simple d'objets monodisperses, l'intensité diffusée peut s'écrire en fonction de facteur de forme, **P(q)**, du facteur de structure, **S(q)**, et du contraste de densité de longueur de diffusion entre les objets et le milieu environnant, **Δρ**. Elle s'écrit alors sous la forme :

$$I(q) = \emptyset . \upsilon . \Delta\rho^2 . P(q) . S(q) \qquad (1)$$

Avec ∅ la fraction volumique en objets diffusants et **υ** le volume d'un objet.

Le vecteur de diffusion s'exprime quant à lui selon l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} . \sin(\theta) \qquad (2)$$

Avec **q** le vecteur d'onde en $Å^{-1}$, **λ** la longueur d'onde du faisceau de rayons X (ou neutrons) en Å et **Θ** l'angle de diffusion en °.

Traitement des données

L'intensité mesurée par l'appareil appelée intensité brute, $\mathbf{I_{mes}}$, s'écrit :

$$I_{mes} = (\emptyset_{eff}\Delta\Omega).e.T.t.I_{abs} \quad (3)$$

Avec $\emptyset_{eff}$ la section efficace du détecteur ; ΔΩ, l'angle solide ; **e**, l'épaisseur d'échantillon en cm ; **t** le temps de mesure en secondes et I_{abs} l'intensité absolue de l'échantillon.

De manière générale, le facteur de l'instrument ($\frac{1}{\emptyset_{eff}\Delta\Omega}$) est déterminé grâce à une référence, ici un polyéthylène d'épaisseur et d'intensité absolue connues : $e_{(PE)}$ = 0,236 cm et $I_{abs}(PE)$ = 4,9 cm^{-1} au vecteur d'onde q = 0,37 nm^{-1} pour les rayons X, ou une cuve d'eau pour les neutrons.

Tous les échantillons sont mesurés dans des capillaires en verre borosilicaté de 2mm pour les RX et dans des cuves Hellma® en quartz pour les neutrons, il est alors nécessaire de retirer la contribution de ce capillaire. Ainsi, l'intensité du capillaire vide (cv) est soustraite à celle du capillaire échantillon (éch+cv).

Ainsi, l'intensité absolue de l'échantillon s'écrit :

$$I_{abs}(éch) = \frac{1}{\emptyset_{eff}\Delta\Omega}.\frac{1}{e}.\left[\frac{I_{mes}(éch+cv)}{T_{éch+cv}t_{éch+cv}} - \frac{I_{mes}(cv)}{T_{cv}t_{cv}}\right] \quad (4)$$

Les échantillons étant solides, il n'y a pas de contribution du solvant à soustraire.

Le contraste de densité de longueur de diffusion

La diffusion d'un échantillon dépend du contraste de densité entre les objets diffusants et la phase continue. Ce contraste est exprimé par la différence entre les longueurs de diffusion des deux milieux. La valeur de la densité de longueur de diffusion **ρ** (en cm^{-2}) d'un composé peut se calculer selon l'équation suivante :

$$\rho(RX) = \frac{\sum_{i=1}^{N} b_{cor}\ i}{V_m} = \frac{\sum_{i=1}^{N} Z_i\ r0}{V_m} \quad ou\ \rho(neutrons) = \frac{\sum_{i=1}^{N} b_{cor}\ i}{V_m} \quad (5)$$

Avec $\mathbf{b_{cor}}$ longueur de diffusion cohérente des atomes diffusant (m), **r0** est la longueur de diffusion de Thomson ($2{,}82.10^{-5}$Å), $\mathbf{Z_i}$, le numéro atomique de chacun des atomes, $\mathbf{V_m}$ le volume moléculaire du matériau sondé.

bre d'électron du composé; **M**, la masse molaire du composé ($g.mol^{-1}$) et $\mathbf{b_e}$ la longueur de diffusion de l'électron ($2{,}82.10^{13}$ cm).

Le contraste de densité de longueur de diffusion **Δρ** présenté précédemment entre un composé 1 et un composé 2 s'exprime alors selon :

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \qquad (6)$$

Annexe 4 : InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer les principales fonctions chimiques d'un échantillon. Elle se base sur le principe de l'absorption des rayonnements IR par la matière.

Le mode ATR de l'infrarouge est basé sur le phénomène de réflexion totale d'un faisceau à l'interface entre deux milieux d'indices optiques différents ($n_1 > n_2$), lorsque l'angle d'incidence est supérieur à une valeur critique. Le phénomène de réflexion totale avec un rayon réfléchi unique et aucun rayon réfracté est régit par la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin\theta = n_2 \sin\varphi \qquad (7)$$

Avec $\mathbf{n_1}$ et $\mathbf{n_2}$ les indices de réfraction du cristal et de l'échantillon ; θ et φ les angles incidents et réfractés suivant le schéma suivant.

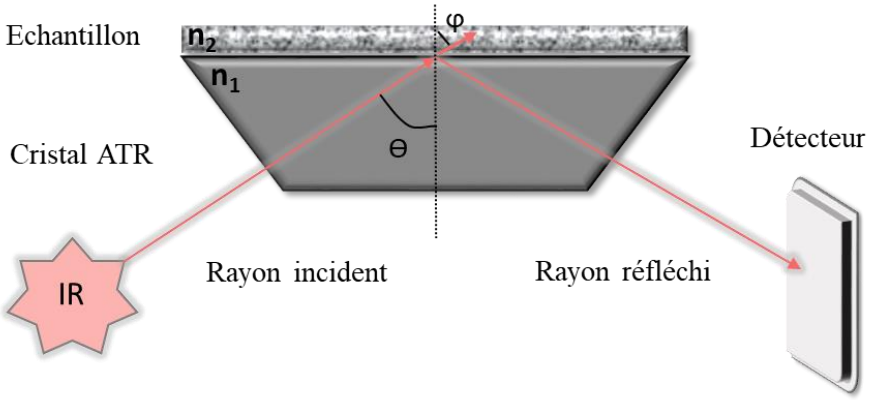


Figure A 3 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre infrarouge mode ATR

Chaque liaison chimique possède plusieurs fréquences de résonnance qui correspondent chacune à un mode de vibration de cette liaison. C'est l'adsorption de la lumière engendrée par chaque liaison qui diminue l'intensité du signal transmis. Le nombre d'onde **σ** caractéristique d'une fréquence de vibration $\boldsymbol{\upsilon}$ (en cm^{-1}) s'exprime en fonction de la longueur d'onde **λ** (en cm) selon l'équation suivante :

$$\upsilon = \frac{1}{\lambda} \qquad (8)$$

L'instrument mesure l'intensité du signal transmis pour chaque longueur d'onde du domaine de l'infrarouge. Selon le domaine, le spectre obtenu est exprimé en transmittance, **T**, ou en absorbance, **A**, reliées par l'équation suivante :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (9)$$

Avec **I** l'intensité du signal sur le détecteur et $\mathbf{I_0}$ l'intensité du signal initial.

Annexe 5 : Sorption d'azote

Principe de mesure

Lors d'une mesure de sorption d'azote, un isotherme complet est réalisé constitué d'une branche d'adsorption et de désorption du gaz. La quantité de gaz sorbé est mesurée pour des pressions relatives P/P_0 allant de 0 à 1. Une fois la pression de vapeur saturante atteinte, la cellule se vide progressivement du gaz en tirant sous vide. Les valeurs de P/P_0 atteintes sont de nouveau mesurées régulièrement pour déterminer la quantité de gaz restant dans le solide. Les isothermes obtenus présentent couramment une boucle d'hystérésis entre la courbe de désorption et celle d'adsorption. L'allure des isothermes permet d'identifier la structure et la porosité du matériau étudié. La classification IUPAC présentée en *Figure A 4*a [129], distingue 8 types d'isothermes selon le type de porosité présente dans le matériau.

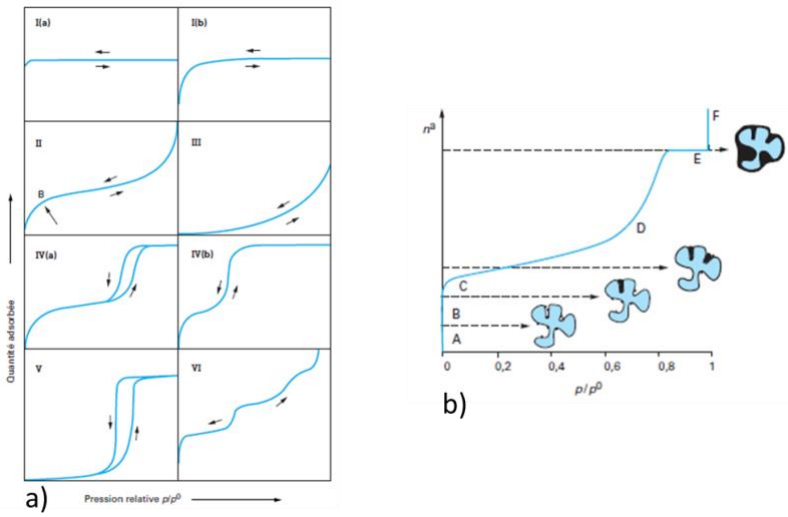


Figure A 4 : a) Classification IUPAC des isothermes et b) description d'un isotherme d'adsorption

La *Figure A 4*b décrit un isotherme d'adsorption d'un matériau composite. La sorption commence par les faibles pressions relatives avec le domaine A qui correspond au début de l'adsorption sur les centres les plus propices à la sorption comme les défauts ou les impuretés ; ensuite le domaine B, également aux faibles pressions, correspond au remplissage des micropores les plus étroits. Le domaine C est celui de l'adsorption monomoléculaire, c'est-à-dire que la surface du solide y est entièrement recouverte d'une couche de molécules de gaz. Lorsque la pression relative augmente, l'adsorption multimoléculaire a lieu, la couche de molécule de gaz s'épaissit (domaine D). La condensation capillaire arrive dans les mésopores avec une augmentation de la rapidité d'adsorption dans le domaine D. Au-delà de ce domaine,

les mésopores du matériau sont saturés. A la pression de vapeur saturante ($P/P_0=1$), le gaz se liquéfie (domaine F).

Analyse mathématique

Les analyses de sorption d'azote sont notamment utiles pour déterminer la surface spécifique d'un matériau. Pour cela, le modèle usuellement utilisé est celui de Brunauer-Emett-Teller (BET). Cette théorie repose sur une hypothèse principale qui est que les molécules de gaz sont adsorbés en multicouches et qu'à partir de la seconde couche l'énergie d'adsorption vaut celle de la liquéfaction. Cette hypothèse s'ajoute à celles de Langmuir qui considèrent qu'il existe un seul type de site indépendant et qu'il y a absence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'aire spécifique ainsi obtenue est appelée « Aire Spécifique BET » (**A_{BET}**). L'équation suivante appelée équation transformée BET est valable pour des pressions d'équilibres inférieures à 0,35 :

$$\frac{1}{n^a\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C}\right].\frac{p}{p_0} \qquad (10)$$

Avec n^a la quantité de gaz adsorbé ($mol.g^{-1}$), $\frac{p}{p_0}$ la pression relative d'équilibre, n_m^a la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du matériau d'une couche monomoléculaire ($mol.g^{-1}$) et **C** une constante liée à l'énergie molaire d'adsorption. n_m^a et **C** sont définis tels que :

$$C = \frac{a}{b} + 1 \text{ et } n_m^a = \frac{1}{bC} \qquad (11)$$

Avec **a** le coefficient directeur et **b** l'ordonnée à l'origine de la droite issue de l'équation de transformée BET.

Ce calcul permet de déterminer la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir le matériau d'une couche monomoléculaire. De plus, une molécule de gaz représente une aire connue , ainsi l'aire spécifique du matériau se calcule par l'équation suivante :

$$A_{BET} = n_m^a . \sigma_m . N_A \qquad (12)$$

Avec σ_m l'aire occupée par une molécule de gaz adsorbée (nm^2) et **N_A** le nombre d'Avogadro ($6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$).

Les isothermes de sorption obtenus également permettent également de déterminer la part de microporosité du matériau. Pour cela, la « méthode t » a été mise en place par De Boer [103]. Cette méthode consiste à comparer pour chaque pression relative

d'équilibre, l'épaisseur de la couche adsorbée sur l'adsorbant étudié avec celle adsorbée sur un solide de référence non poreux. Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter la variation de t en fonction de P/P_0. Dans ce travail, c'est l'équation de Harkins et Jura qui a été utilisée :

$$t = \left(\frac{0{,}1399}{0{,}034 - \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0{,}5} \qquad (13)$$

Avec **t** l'épaisseur de la couche multimoléculaire (nm).

Pour obtenir la volume microporeux, il faut tracer la quantité de gaz adsorbé n^a en fonction de **t.** C'est l'ordonnée à l'origine de cette droite qui correspond au volume microporeux du matériau.

Enfin l'expérience de sorption permet également de déterminer la distribution en taille de pores du matériau. La méthode la plus utilisée est celle de Barett-Joyner-Halenda (BJH). Cette méthode se base essentiellement sur le phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores. Elle repose sur les trois hypothèses suivantes :

- La texture poreuse est constituée de mésopores indépendants et géométriquement bien définis ;
- L'adsorption multimoléculaire se produit de la même façon sur une surface plane que sur les parois des mésopores
- La loi de Kelvin est applicable dans les mésopores. Pour le diazote, elle s'écrit :

$$r_K = -\frac{0{,}415}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \qquad (14)$$

Avec r_K le rayon de Kelvin.

- La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur est t (cf équation (14))
- L'angle de contact θ est nul en admettant que la surface de l'adsorbant est déjà recouverte de diazote
- Pour un pore cylindrique, le rayon du pore r_p et le rayon de kelvin sont reliés par :

$$r_p = r_K + t \qquad (15)$$

La branche de désorption étant considérée comme plus représentative des interactions, c'est celle-ci qui sera utilisée dans les calculs. Il est admis que la différence

entre les quantités de gaz adsorbées sur la courbe de désorption entre deux points successifs sont liés à la fois à l'évaporation du condensat mais aussi à la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire. Le calcul s'établit par récurrence selon l'équation suivante :

$$V_{p,n} = \left(\frac{\overline{r_{p,n}}}{\overline{r_{p,n}} - t_n}\right)^2 \left[V_n^l - t_n \sum_{i=1}^{n-1} A_{p,i}\left(1 - \frac{t_n}{\overline{r_{p,i}}}\right)\right] \quad (16)$$

Avec $V_{p,n}$ le volume de pore à la nième étape de désorption, $\overline{r_{p,n}}$ le rayon moyen des pores à la nième étape de désorption, t_n l'épaisseur de la couche multimoléculaire à la nième étape, V_n^l le volume de liquide évaporé, $A_{p,i}$ la surface spécifique.

Tous les calculs ont été faits sur les branches d'adsorption des isothermes.

Annexe 6 : Calcul de microporosité dans la nanocoquille de silice

Les analyses de sorption d'azote ont permis d'évaluer le volume microporeux des échantillons. Grâce à ce volume microporeux et en connaissant la densité du matériau, il a été possible d'établir le pourcentage de micropores au sein de la couronne de silice.

Un lot de coquilles référence calcinées a été utilisé, ces coquilles possèdent :

- Une densité (**d**) de 0,3 g/cm^3 ;
- Un rayon de cœur ($\mathbf{R_{cœur}}$) de 6,8 nm ;
- Un rayon total ($\mathbf{R_{total}}$) de 13,5 nm ;
- Un volume microporeux (**Vmicrop)** de 0,09 cm^3/g.

Ainsi le calcul suivant a permis d'établir le pourcentage de microporosité par coquille nSC.

Dans un premier temps, le calcul des volumes d'une nanosphère ont été calculés :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \qquad (17)$$

$$\text{AN: } V_{total} = \ 1{,}0.10^{-17}\text{cm}^3 \text{ et } V_{coeur} = 1{,}3.10^{-18}\text{cm}^3$$

Le volume de la couronne peut être déduit des deux volumes précédents tel que :

$$V_{couronne} = V_{total} - V_{coeur} \qquad (18)$$

$$\text{AN: } V_{couronne} = \ 8{,}9.10^{-18}\text{cm}^3$$

Il y a donc 6,11.10^{16} coquilles dans 1 cm^3.

Sachant que le matériau a une densité de 0,3 g/cm^3 mais que dans 1 cm^3 occupé par le matériau, il n'y a en réalité que 0,63% de l'espace occupé par des sphères en supposant un empilement désordonné compact. Dans 1 gramme de matériau, il y a 2,03.10^{17} coquilles.

Le volume total de micropores dans 1 gramme de matériau étant de 0,09 cm^3, il y a donc 4,43.10^{-19} cm^3 de micropores par coquille.

Dans une coquille, il y a le cœur vide et la couronne de silice. Les micropores ne pouvant se trouver que dans la couronne, il y a en réalité 4,43.10^{-19} cm^3 de micropores par

couronne. Sachant qu'une couronne a pour volume $8{,}9.10^{-18}$ cm^3, le volume des micropores représente 4,9% du volume total de la couronne.

Ainsi, il a été démontré que la couronne des nanosphères calcinées est composée de **5% de vide et de 95% de silice.**

Annexe 7 : Equations des facteurs de forme et de structure utilisés pour l'ajustement des données DXPA et DNPA

Facteur de forme: « Core-Shell Sphere »

Dans le logiciel Sasview, le modèle « Core-Shell Sphere » a été utilisé et est basé sur le facteur de forme P(q) d'une particule sphèrique avec une structure cœur coquille. Il est normalisé par le volume de la particule.

L'intensité de diffusion 1D est calculée par les équations suivantes :

$$P(q) = \frac{scale}{V} * F^2(q) + background \quad (19)$$

Avec :

$$F(q) = \frac{3}{V_s}\left[V_c(\rho_c - \rho_s)\frac{\sin(qr_c) - qr_c\cos(qr_c)}{(qr_c)^3} + V_s(\rho_s - \rho_{solvant})\frac{\sin(qr_s) - qr_s\cos(qr_s)}{(qr_s)^3}\right] \quad (20)$$

Avec, $\mathbf{V_s}$ le volume de la particule entière ; $\mathbf{V_c}$ le volume du cœur, $\mathbf{r_s}$ le rayon de la totalité de la particule (rayon+épaisseur) ; $\mathbf{r_c}$ le rayon du cœur ; $\boldsymbol{\rho_c}$ la densité de longueur de diffusion du cœur ; $\boldsymbol{\rho_s}$ la densité de longueur de diffusion de la couronne ; $\boldsymbol{\rho_{solvant}}$ la densité de longueur de diffusion du solvant. Avec « background » le bruit de fond associé à la machine et « scale » un facteur d'échelle pouvant être associé à la fraction volumique.

Les unités des paramètres d'ajustement influant dans les équations précédentes sont recensées dans le Tableau A 1.

Tableau A 1 : Paramètres utilisés dans le logiciel Sasview

Paramètres	Description	Unités
échelle	Facteur d'échelle	Aucune
bruit de fond	Bruit de fond	cm^{-1}
rayon	Rayon du Coeur de la sphère	Å
épaisseur	Épaisseur de la couronne de la sphère	Å
dld_coeur	Densité de longueur de diffusion du coeur	$10^{10}cm^{-2}=10^{-6}Å^{-2}$
dld_couronne	Densité de longueur de diffusion de la couronne	$10^{10}cm^{-2}=10^{-6}Å^{-2}$
dld_solvant	Densité de longueur de diffusion du solvant	$10^{10}cm^{-2}=10^{-6}Å^{-2}$

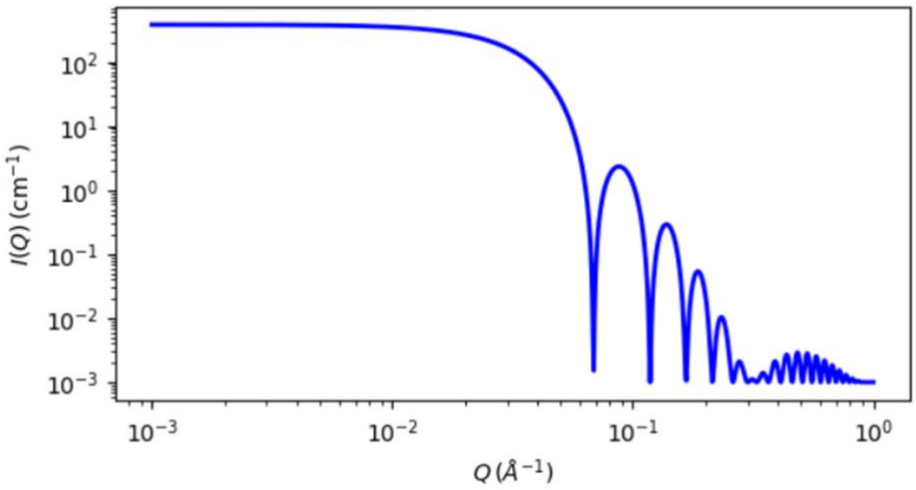


Figure A 5 : Tracé 1D correspondant aux paramètres par défaut du modèle

Facteur de structure: « Sticky HardSphere »

Facteur de structure Sticky Hard Sphere avec Percus-Yevick « closure », il calcule le facteur de structure interparticulaire pour un fluide de sphères dures pour un puits de potentiel étroit et attractif. La force d'attraction est décrite en terme de « collage » (stickiness) comme décrit ci-après.

Le paramètre de perturbation (perturb), **τ**, doit être fixé entre 0,01 et 0,1 ; tandis que le paramètre de collage (stickiness), **ε**, doit être ajusté pour représenter la force de l'interaction.

Le paramètre de collage **ε** est défini par l'équation suivante. Il est fonction à la fois du paramètre de perturbation **τ** et de la force d'interaction U_0 ou profondeur du puits en unité de kT. **τ** dépend du diamètre de sphère dure (σ=2R) et de la largeur du carré du puits **Δ** (en unité de R). Suivant la définition, plus **ε** est petit, plus l'attraction est forte.

$$\varepsilon = \frac{1}{12\tau}\exp\left(\frac{U_o}{kT}\right) \tag{21}$$

$$\tau = \frac{\Delta}{(\sigma + \Delta)} \tag{22}$$

Où le potentiel d'interaction est :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -U_o & \sigma \leq r \leq \sigma + \Delta \\ 0 & r > \sigma + \Delta \end{cases} \tag{23}$$

Percus-Yevick est utilisé pour ce calcul et semble bien adapté pour un potentiel attractif interparticulaire.

Les paramètres d'ajustement influant dans les équations précédentes sont recensés dans le Tableau A 2.

Tableau A 2 : paramètres utilisés dans le logiciel Sasview

Paramètres	Description	Unités
rayon-effectif	Rayon effectif de la sphère dure	Å
volfraction	Fraction volumique de spheres dures	Aucune
perturb	Paramètre de perturbation, tau	Aucune
stickiness	Paramètre de collage, epsilon	Aucune

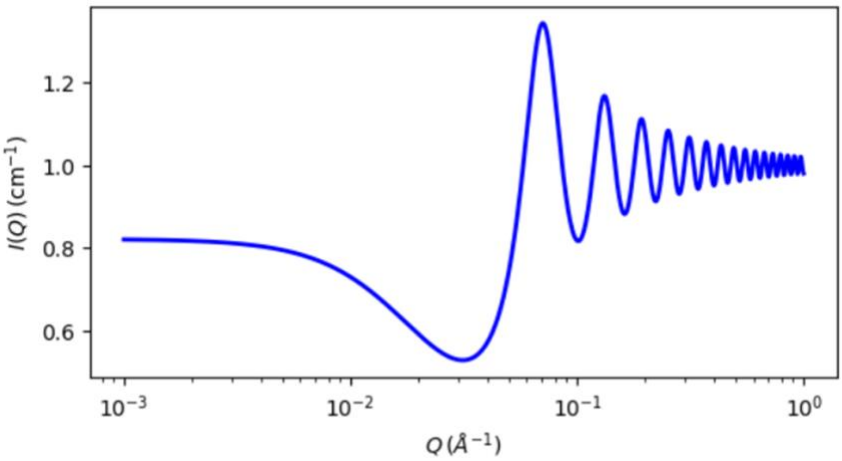


Figure A 6 : Tracé 1D correspondant aux paramètres par défaut du modèle

Annexe 8 : Modélisation de la désorption d'azote in-situ à la DNPA

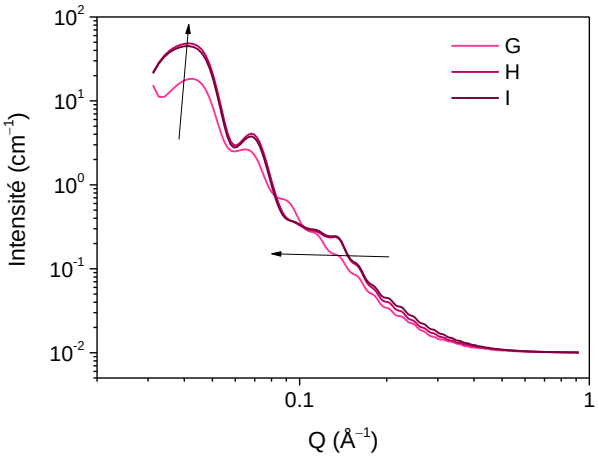


Figure A 7 : Modélisation de la désorption d'azote en DNPA aux différentes étapes décrites dans la Figure III-28

Tableau A 3 : Paramètres de modélisation utilisés pour simuler l'expérience de désorption d'azote dans les nSC dont les résultats sont présentés en Figure A 7

Échantillon	Facteur de forme « Core-multiShell Sphere »								
	bruit de fond	échelle	rayon	dld coeur	dld solvant	épaisseur$_1$	dld couronne$_1$	épaisseur$_2$	dld couronne$_2$
nSC - G	0,01	1	**70**	**3,22**	0	0	3,22	65	3,65
nSC - H	0,01	1	**60**	**0**	0	**10**	**3,22**	65	3,65
nSC - I	0,01	1	70	0	0	0	3,22	65	**3,65**

Échantillon	Polydispersité			Facteur de structure « Sticky Hard Sphere »		
	rayon PD	PD E$_1$	PD E$_2$	Fraction Vol	Perturb	Collage
nSC - G	0,2	0,2	0	0,25	0,05	0,2
nSC - H	0,1	0,2	0	0,25	0,05	0,2
nSC - I	0,1	0,2	0	0,25	0,05	0,2

Annexe 9 : Spectroscopie à Fluorescence X

Chaque élément chimique possède son propre niveau d'énergie, ainsi les rayons X dégagés lors des transitions énergétiques ont une énergie caractéristique de l'élément considéré. Afin d'identifier les transitions, la notation de Siegbahn a été mise en place : la couche qui possède une lacune suite au départ de l'électron est identifiée par sa lettre (K, L ou M) et la couche qui lui cède un électron est appelée α si c'est une couche adjacente et β si c'est la couche suivante. Pour chaque transition énergétique, l'énergie et la longueur d'onde du photon X sont reliées par la constante de Planck selon la relation suivante :

$$\lambda = h\frac{c}{E} \qquad (24)$$

Avec **λ** la longueur d'onde du photon (m), **h** la constante de Planck ($6{,}63.10^{-34}$ J.s), **c** la célérité de la lumière (3.10^{8} m.s^{-1}) et **E** l'énergie du photon (J, 1 eV=$1{,}6.10^{-19}$ J).

L'instrument de spectrométrie à fluorescence X (Figure A 8) utilisé dans ces travaux dispose d'une source de rayons X au paladium et d'un détecteur. Le rayonnement émis par la source passe dans une cible secondaire qui va ensuite émettre un rayonnement X à son tour vers l'échantillon. La cible est choisie en fonction des éléments contenus dans l'échantillon, elle permet d'accroître la sensibilité.

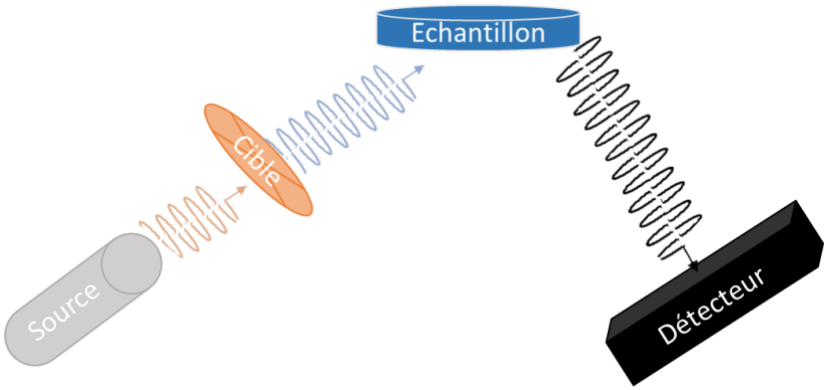


Figure A 8 : Schéma de l'instrument de FX utilisé

Résumé

Les composés organiques volatiles étant un problème environnemental majeur, des alternatives à l'extraction liquide-liquide qui utilisent des solvants en grande quantité sont au cœur des recherches. Les liquides poreux à base de silice sont un nouveau type de matériau liquide, original et versatile, composés de nanoparticules greffées par des fonctions ioniques. De par leur forte versatilité et leur volatilité nulle, ce type de liquide représente un candidat prometteur pour remplacer les phases organiques de l'extraction liquide-liquide. Après un état de l'art des différents types de liquides poreux, ce manuscrit de thèse décrit la synthèse d'un liquide poreux de type I et la caractérisation de ce matériau à toutes les étapes de sa synthèse. Cette étude visant à démontrer la possibilité d'utiliser les liquides poreux pour l'extraction de métaux, la perméabilité de ces matériaux aux gaz et à des solutions aqueuses a été étudiée par diffusion des neutrons aux petits angles. Grâce à une expérience *in situ* originale, il a été montré que toute la porosité n'est pas accessible aux gaz lorsque les nanosphères de silice sont greffées pour être rendues liquides. Néanmoins, une étude par variation de contraste a montré que les nanosphères solides et les liquides poreux sont perméables aux solutions aqueuses. Des premiers tests d'extraction ont permis de prouver que grâce à cette perméabilité, les matériaux peuvent extraire des cations comme le plomb ou l'uranium dans des proportions intéressantes et via des modes d'extraction différents. Ces travaux ont montré que l'extraction de métaux par des liquides poreux est possible et ouvert ce sujet à de nombreuses perspectives d'optimisation.

Mots clés : liquide poreux, nanomatériaux, silice, extraction de métaux, SANS

Abstract

Organic volatile compounds are an important environmental stake. As liquid-liquid extraction is using huge quantities of organic solvents, finding an alternative process is the focus of many scientific research. Silica based porous liquids are made up with ionic functions grafted on silica nanoparticles. Thanks to their substantial versatility and low volatility, this type of porous liquid is considered in this thesis as a promising candidate to substitute organic phases of liquid-liquid extraction. After a state of the art describing the different types of porous liquids, this thesis describes the synthesis of the selected type I porous liquid and its complete characterization. Effect of several synthesis parameters on structure and porosity was also studied. In order to evaluate the possibility to use such porous liquid to extract metals, their permeability to gaz and liquids was studied with small angles neutrons scattering. Thanks to an original *in situ* experiment coupling neutron scattering and contrast matching gaz sorption, it was shown that porosity is not fully accessible to gaz when the solid nanospheres are grafted to become liquid. However, a contrast matching study showed that both solid nanospheres and porous liquids are permeable to aqueous solutions. Preliminary extraction tests showed that thanks to this permeability, these materials are able to extract cations such as lead, lanthanum or uranium with interesting proportions. Different extraction mechanisms as sorption, precipitation or chelation on functional groups were obtained. This work shows that extraction of metal species by porous liquid is possible and opens on many perspectives for optimization.

Keywords : porous liquids, nanomaterials, silica, metal extraction, SANS