



**HAL**  
open science

# Systemes fluorés pour la conception de matériaux poreux : Matrices pour la physisorption de biomolécules

Rudina Bleta

► **To cite this version:**

Rudina Bleta. Systemes fluorés pour la conception de matériaux poreux : Matrices pour la physisorption de biomolécules. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2007. Français. NNT : 2007NAN10111 . tel-01748282

**HAL Id: tel-01748282**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748282>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière des Procédés

E.D. S.E.S.A.M.E.S.

Département de Formation Doctorale de Chimie et Physico-chimie moléculaires

## Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par

**Rudina BLETA**

**Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux.  
Matrices pour la physisorption de biomolécules.**

**Soutenue publiquement le 9 novembre 2007**

### Membres du jury:

Président :	M. Alain Walcarius	Directeur de recherche CNRS, Université Henri Poincaré
Rapporteurs :	M. Joël Patarin	Directeur de recherche CNRS, Université de Haute Alsace
	M. Olivier Mondain Monval	Professeur, Université Bordeaux 1
Examineurs :	M. Martial Pabon	Responsable R&D, DuPont de Nemours, Fluorotelomer Europe
	Mme Marie-José Stébé	Directrice de recherche CNRS, Université Henri Poincaré
	M. Jean-Luc Blin	Professeur, Université Henri Poincaré



## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Physico-Chimie des Colloïdes, au Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Unité Mixte de Recherche n° 7565 du CNRS et de la Faculté des Sciences et Techniques UHP de Nancy.

Tout d'abord mes sincères remerciements sont adressés à mes deux directeurs de thèse, Mme Marie-José STEBE et M. Jean-Luc BLIN pour m'avoir accueillie dans leur équipe, pour leur confiance et leur encadrement pendant ces trois années. Je remercie Mme STEBE pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail de manière approfondie, ainsi que pour son soutien, sa disponibilité et son suivi permanent. Ses conseils à la lecture de livres sur les tensioactifs et ses encouragements pour la participation aux congrès internationaux ainsi qu'aux diverses activités scientifiques du laboratoire ont été pour moi une source d'épanouissement et de motivation. Je lui en suis infiniment reconnaissante. J'exprime aussi ma gratitude à M. BLIN pour m'avoir fait découvrir et partager sa passion pour les matériaux mésoporeux à travers ses conseils judicieux notamment sur la recherche bibliographique. Sa persévérance au quotidien, sa rigueur et sa motivation ont été essentielles pour l'avancement et l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier M. Alain WALCARIUS pour avoir accepté la fonction de président de mon jury de soutenance de thèse. J'en suis très honorée. J'adresse mes remerciements respectueux à M. Joël PATARIN et M. Olivier MONDAIN MONVAL pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Martial PABON de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Ce travail fut le fruit de collaborations avec de nombreux laboratoires et personnes qui ont contribué d'une manière importante aux résultats obtenus. Je suis particulièrement reconnaissante à M. Jean-Paul DECRUPPE, du Laboratoire de Physique des Milieux Denses à l'Université Paul Verlaine de Metz, pour son apport indispensable dans l'analyse des micelles par les expériences de biréfringence. La partie activité enzymatique du chapitre 5 de cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Recherche Biologique et de Biotechnologie d'Athènes (The National Hellenic Research Foundation) dans le cadre d'un projet Platon. J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Aris XENAKIS pour cette collaboration et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je remercie également Maria ZOUMPANIOTI avec qui j'ai réalisé les expériences de chromatographie en phase gazeuse lors de son séjour à Nancy. Pour sa gentillesse, son enthousiasme et l'intérêt porté au projet, je lui adresse ma profonde reconnaissance et mon amitié. Les expériences de spectroscopie IRTF et d'UV-visible du solide ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR n° 7564 CNRS, UHP). J'exprime ma profonde

reconnaissance à M. Cédric CARTERET, non seulement pour ses compétences professionnelles, mais aussi pour ses qualités humaines. Son accueil chaleureux et sa disponibilité à la réalisation des expériences dans les meilleures conditions m'ont indiscutablement permise de prendre cette partie du travail avec beaucoup d'intérêt. Je l'en remercie infiniment. Je remercie M. André DONNOT et M. Philippe GERARDIN du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB), UMR n° 1093 INRA, ENGREF, UHP pour m'avoir permise de réaliser respectivement les expériences de porosimétrie à mercure et de chromatographie en phase gazeuse. Je suis infiniment reconnaissante, en particulier à M. Brahim BENAMAR pour le temps qu'il m'a consacré en prenant soin à m'expliquer le fonctionnement du porosimètre, pour sa disponibilité et sa sympathie. Je tiens à remercier également M. Alain KOHLER et M. Jaafar GHAMBAJA du service commun de microscopie électronique de l'UHP pour les expériences de MEB et de MET respectivement.

Je souhaite exprimer ma sympathie et ma respectueuse admiration à Mme Brigitte L'HERBIER pour la confiance qu'elle a placée en moi en me donnant la responsabilité d'enseigner des TP de physique en tant que vacataire au sein du département de Génie Biologique à l'IUT de Nancy Brabois. Ses conseils m'ont indiscutablement permise d'évoluer et son dynamisme et enthousiasme ont été pour moi une vraie source d'épanouissement sur le plan personnel et professionnel.

J'adresse mes sincères remerciements à l'Ecole Doctorale SESAMES pour m'avoir accordé son soutien financier lors de ma participation à un congrès international à Budapest, ainsi qu'au laboratoire SRSMC pour avoir assuré le financement de ma participation au congrès de Lyon.

La réalisation de la thèse est une expérience enrichissante et pleine de découvertes, mais parfois difficile. Mes pensées vont donc à l'ensemble des anciens et actuels membres de l'équipe, en particulier à Jacques, Donia, Emilie, Julien, Mélanie, Florentin, Kevin et Lyne pour la gentillesse qu'ils m'ont témoignée au quotidien et pour avoir su maintenir une bonne entente au sein de l'équipe. Je remercie infiniment Andreea et Alexandre pour les bons moments que nous avons partagés ensemble. Une mention spéciale est adressée à Denise HENRYON pour l'aide qu'elle m'a apportée sur les démarches administratives lors de mes déplacements et à Stéphane PARANT pour l'introduction aux analyses d'UV-visible du liquide et pour sa sympathie. Et, je n'oublie pas Cyrille BORDE pour son aide précieuse à mon installation au laboratoire et finalement pour son amitié.

Enfin, il me manque les mots pour exprimer le respect et la gratitude que j'éprouve pour mes parents qui, malgré la distance qui nous sépare, m'ont accompagnée et encouragée constamment, tout au long de ce travail et aussi à ma sœur Julia sur qui j'ai pu compter en toutes circonstances; son soutien affectueux, nos rires et bons moments passés ensemble m'ont été précieux. Je les en remercie infiniment.

## Sommaire

<i>Liste des principaux symboles et abréviations utilisés</i>	12
<i>Introduction générale</i>	13
<i>Chapitre 1 – Contexte général</i>	17
<b>I. Systèmes à base de tensioactifs</b>	18
1. Structure des tensioactifs	18
2. Tensioactifs non ioniques : Structure des différents SMO	18
a) Phases micellaires	19
b) Phases cristal liquide	19
3. Solubilisation d’amphiphiles dans l’eau	22
4. Solubilisation d’huile dans les systèmes à base de tensioactifs non ioniques	26
a) Détermination des diagrammes ternaires	27
b) Evolution des diagrammes ternaires en fonction de la température	29
5. Systèmes à base de tensioactifs fluorés	30
6. Emulsions très concentrées	32
<b>II. Les matériaux poreux – Etat de l’art</b>	33
1. Procédé sol-gel	33
2. Matériaux microporeux cristallins : exemple des zéolithes	35
3. Les matériaux mésoporeux	36
4. Mécanisme de formation	37
5. Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs non ioniques	41
a) Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs oligomériques	41
b) Copolymères à Blocs Amphiphiles (CBAs)	42
c) Les esters de sucre	44
6. Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs fluorés	45
7. Porosité à plusieurs échelles	47

<i>Chapitre 2 - Partie expérimentale</i>	51
<b>I. Produits utilisés</b>	51
1. Tensioactif	51
2. Fluorocarbures	52
<b>II. Détermination des diagrammes de phase</b>	54
<b>III. Préparation des matériaux poreux</b>	55
1. Source de silice	55
2. Mode opératoire	56
<b>IV. Techniques de caractérisation</b>	57
1. Détermination de la CMC	57
2. Microscopie optique en lumière polarisée	58
3. Diffraction des rayons X aux petits angles	59
4. Adsorption-désorption d'azote	63
5. Microscopies électroniques	64
<i>Chapitre 3 - Systèmes à base de tensioactif fluoré pour la préparation de matériaux mésoporeux</i>	65
<b>A. Système binaire <math>C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH</math>/eau</b>	66
<b>I. Propriétés physico-chimiques du système binaire</b>	66
1. Mesure de la CMC	66
2. Diagrammes binaires $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ /eau	67
a) Solution micellaire	68
b) Etude structurale de la phase lamellaire	69
<b>II. Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux</b>	73
1. Structure	73
2. Texture	74
<b>III. Discussion</b>	74
<b>B. Solubilisation de perfluorodécane dans le système <math>R_7^F(EO)_8</math>/eau. Effet sur la structure et sur la taille des pores des matériaux</b>	76

<b>I. Diagramme de phase du système ternaire <math>R_7^F(EO)_8</math>/eau/PFD</b>	76
1. Diagrammes pseudobinaires	76
2. Diagramme de phase ternaire à 20°C	77
3. Evolution du diagramme ternaire avec la température	78
<b>II. Matériaux mésoporeux préparés à partir du système <math>R_7^F(EO)_8</math>/eau/PFD</b>	79
1. Effet de l'addition de perfluorodécane	79
2. Effet de la température	82
<b>III. Discussion</b>	83
<b>C. Solubilisation de divers fluorocarbures dans le système à base de <math>R_7^F(EO)_8</math>. Effet sur les caractéristiques des matériaux</b>	86
<b>I. Diagrammes de phase</b>	86
1. Diagrammes pseudobinaires	86
2. Détermination de la température d'inversion de phase (PIT)	87
3. Diagrammes ternaires $R_7^F(EO)_8$ /eau/fluorocarbure à 20°C	88
<b>II. Etude structurale des phases cristal liquide lamellaire et hexagonale</b>	90
1. Phase lamellaire	91
2. Phase hexagonale	93
<b>III. Effet de la structure moléculaire du fluorocarbure sur les caractéristiques des matériaux poreux</b>	95
<b>IV. Discussion</b>	98
<b>V. Conclusion</b>	100
<i>Chapitre 4 - Matériaux à porosité hiérarchisée préparés à partir d'émulsions fluorées</i>	101
<b>I. Pourquoi utiliser les émulsions fluorées ?</b>	103
<b>II. Formulation d'émulsions concentrées fluorées</b>	104
<b>III. Matériaux poreux. Effet de la teneur en fluorocarbure</b>	107
1. Structure	108
2. Texture	109
3. Morphologie	110

---

4. Microscopie électronique à transmission	112
5. Porosimétrie à mercure	113
<b>IV. Effet du pH du milieu réactionnel</b>	114
1. Matériaux préparés à partir du système binaire	115
2. Matériaux préparés avec les quatre fluorocarbures	115
a) Structure	115
b) Texture	117
c) Diamètre des pores	118
d) Morphologie	120
<b>V. Discussion</b>	121
<b>VI. Conclusion</b>	124
<i>Chapitre 5 - Immobilisation de biomolécules dans les matrices mésoporeuses</i>	125
<b>I. Travaux antérieurs</b>	127
1. Enzymes et immobilisation	127
2. Différents modes d'immobilisation	128
3. Structure et caractéristiques des biomolécules utilisées	132
<b>II. Mode opératoire et techniques de caractérisation</b>	137
1. Conditions de synthèse de la matrice	137
2. Mode opératoire pour l'immobilisation des biomolécules	137
3. Techniques de caractérisation	138
<b>III. Caractéristiques de la matrice</b>	139
1. Structure et texture	139
2. Stabilité de la matrice dans l'eau à température ambiante	140
3. Spectres IRTF : Bandes caractéristiques	142
4. Accessibilité des silanols	143
<b>IV. Immobilisation de la GOD</b>	144
1. Caractéristiques de la matrice après adsorption de la GOD	144
2. Mise en évidence de la présence de la GOD	145
3. Estimation de la quantité de GOD immobilisée	146
4. Activité de la GOD	148

---

<b>V. Immobilisation de la MmL et de la PpL</b>	150
1. Propriétés structurales et texturales	150
2. Bandes caractéristiques d'absorption	151
3. Estimation de la quantité de lipase immobilisée	153
4. Activité de la MmL	154
5. Activité de la PPL	157
<b>VI. Discussion</b>	158
<b>VII. Conclusion</b>	160
<i>Conclusions et perspectives</i>	161
<i>Annexes</i>	167
<i>Annexe 1: Photographies des appareils et du matériel utilisée</i>	167
<i>Annexe 2: Caractérisation texturale des matériaux</i>	171
<i>Références bibliographiques</i>	179

## *Liste des principaux symboles et abbréviations utilisés*

$R_7^F (EO)_8$	$C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$
PFO (perfluorooctane)	$C_8F_{18}$
PFD (perfluorodécane)	$C_{10}F_{18}$ 
$C_4=C_4$ (bis (F-alkyl) éthène)	$C_4F_9CH=CHC_4F_9$
PFOBr (perfluooctylbromure)	$C_8F_{17}Br$
TMOS (tétraméthoxysilane)	$Si(OCH_3)_4$
CTM	Mécanisme Coopératif d'Auto assemblage
CMC	Concentration Micellaire Critique
HLB	Balance Hydrophilie Lipophile
PIT	Température d'Inversion de Phase
$\gamma$	Tension superficielle
$\Gamma$	Concentration surfacique en tensioactif
$L_1$	Phase micellaire directe
$L_3$	Phase micellaire éponge
$H_1$	Phase hexagonale directe
$I_1$	Phase cubique micellaire directe
$L_\alpha$	Phases lamellaire
$d_{Bragg}$	Distance de répétition (ou distance de Bragg)
$q$	Vecteur d'onde
$a_0$	Paramètre de maille
$S$	Surface par tête polaire de tensioactif
$R_H$	Rayon hydrophobe
$d_A$	Epaisseur hydrophile
$d_B$	Epaisseur hydrophobe
$R$	Rapport massique eau/ $R_7^F (EO)_8$
$V_{TA}$	Volume molaire de tensioactif
$V_A$	Volume molaire de la partie hydrophile du tensioactif
$V_B$	Volume molaire de la partie hydrophobe du tensioactif
$V_H$	Volume molaire d'huile
$V_E$	Volume molaire d'eau
$L_A$	Epaisseur de la chaîne hydrophile
$L_B$	Epaisseur de la chaîne hydrophobe
$\alpha$	Nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif
$\beta$	Nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif
$S_{BET}$	Surface spécifique BET
$D$	Diamètre des pores
$V_p$	Volume poreux
GOD	Glucose oxydase
PpL	<i>Porcine pancreatic Lipase</i>
MmL	<i>Mucor miehei Lipase</i>

## *Introduction générale*

Depuis une quinzaine d'années, les nanosciences connaissent un véritable essor et constituent un axe fort de recherche en raison du fait qu'elles se développent dans un contexte pluridisciplinaire impliquant la chimie, la physique, la biologie, les sciences médicales, les sciences de l'information et de la communication. Cet essor correspond à une démarche de **miniaturisation** qui a toujours été l'une des priorités des sciences et des techniques. Lorsque l'on miniaturise un objet et que l'on s'approche de la taille nanométrique, on peut exploiter de nouvelles propriétés de la matière qui sont parfois « masquées » à l'échelle macroscopique. On parle alors d'un **effet de taille**. Cet effet est à la base de la couleur variable des nanoparticules en fonction de leur dimension lorsqu'elles sont éclairées en lumière ultraviolette, de la cohésion et des propriétés mécaniques, électroniques et thermiques exceptionnelles des fullerènes et des nanotubes de carbone ou encore des propriétés originales des nanoparticules métalliques qui présentent un excès d'aimantation comparées au matériau massif. Dans le cas des matériaux mésoporeux, on évoque souvent un **effet de confinement**, c'est-à-dire qu'il est possible d'introduire dans la charpente inorganique des molécules invitées qui ont des dimensions voisines du diamètre des pores. C'est ce dernier type de matériau qui est étudié dans ce travail.

Nous nous intéressons plus particulièrement aux matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS). A la jonction du monde organique et inorganique, après les zéolithes (matériaux microporeux cristallins avec des diamètres de pores  $< 2\text{nm}$ ), les MTS ont permis d'accéder à des tailles de pores plus grandes (typiquement entre 2 et 30 nm). Cette taille est **uniforme et modulable** en fonction des dimensions de la molécule invitée que l'on veut introduire. Un autre avantage de ces matériaux est leur **surface spécifique élevée** (d'environ  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ) qui permet d'augmenter la surface accessible à des molécules.

La synthèse des MTS est effectuée par polycondensation hydrolytique (polymérisation minérale) d'un précurseur d'oxyde (en général  $\text{SiO}_2$ ) dans des solutions micellaires de tensioactif. Des matériaux mésoporeux de diverses structures, tailles de pores et morphologies ont été obtenus par cette méthode. Leurs caractéristiques spécifiques en font des candidats très intéressants pour la catalyse, l'adsorption, la chromatographie, mais aussi pour la physique en

tant que matériaux modèles et pour la biochimie par la possibilité d'encapsulation de molécules biologiques.

Cependant, avant d'arriver à des applications dans le domaine de la catalyse, de la biochimie ou autres, il est indispensable de maîtriser les paramètres qui contrôlent les caractéristiques structurales et texturales de ces matériaux. Pour cela, l'étude du **comportement de phase du tensioactif** est essentielle puisqu'il est connu que les propriétés physico-chimiques du tensioactif ont une influence importante sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux. Beaucoup de travaux dans la littérature ont été consacrés à l'étude des systèmes à base de tensioactifs hydrogénés. Nous proposons dans ce travail l'utilisation d'un **tensioactif fluoré non ionique** comme agent structurant pour organiser la mésophase hybride. Il s'agit d'une classe d'amphiphiles caractérisée par une haute stabilité thermique et qui n'a quasiment pas été exploitée pour la préparation de matériaux poreux.

Notre démarche consiste à étudier le comportement de phase du tensioactif dans l'eau et à examiner ses propriétés de solubilisation vis-à-vis de divers fluorocarbures. Puis, ces systèmes sont utilisés pour préparer des matériaux poreux. **Notre objectif est de déterminer des corrélations entre les propriétés physico-chimiques du tensioactif et les caractéristiques des matériaux poreux, afin de mieux comprendre le mécanisme de formation de ces matériaux et d'identifier les paramètres qui permettront de prévoir l'organisation du matériau.**

Dans le chapitre 1, une première partie sera consacrée à une brève introduction aux systèmes à base de tensioactifs et à la solubilisation d'huile dans ces systèmes, puis une seconde partie décrira les principaux résultats rapportés dans la littérature sur les matériaux poreux.

Dans la partie expérimentale, nous décrirons les caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

A partir de l'étude du comportement de phase du tensioactif fluoré non ionique dans l'eau, nous examinerons en détail, dans le chapitre 3, l'influence de divers paramètres sur les caractéristiques des matériaux préparés avec cet amphiphile. L'addition de fluorocarbures sera notamment étudiée et permettra de mettre en lumière la nécessité de considérer les propriétés du système à base de tensioactif pour mieux maîtriser les paramètres associés à la structure et à la texture des matériaux mésoporeux. Les études rapportées dans la littérature à propos des systèmes hydrogénés permettront d'analyser les résultats obtenus et de donner les conditions pour l'obtention de matériaux mésoporeux structurés.

L'utilisation d'émulsions fluorées pour la préparation de matériaux à porosité hiérarchisée sera développée dans le chapitre 4. Nous examinerons les paramètres qui affectent la porosité et la morphologie de ces matériaux.

Enfin, le chapitre 5 sera consacré à l'immobilisation de molécules d'intérêt biologique dans des matériaux mésoporeux utilisés comme matrice, dans le but de concevoir des biocapteurs ou des bioréacteurs. Nous étudierons l'immobilisation par physisorption de trois enzymes : une oxydoréductase et deux lipases.



# *Chapitre 1*

## *Contexte général*

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter quelques notions de base sur les systèmes à base de tensioactifs et sur les matériaux poreux ainsi que de situer le sujet dans un contexte général, à l'interface entre la chimie de la matière molle et la science des matériaux. En particulier, nous examinerons les facteurs qui affectent le comportement de phase des tensioactifs dans l'eau et comment ce comportement de phase interagit avec les caractéristiques des matériaux mésoporeux.

Ce chapitre sera présenté sous la forme de deux parties. Dans une première partie, nous commencerons par rappeler quelques notions de base sur les tensioactifs et les systèmes moléculaires organisés (SMO) qu'ils forment en milieu aqueux. Nous présenterons ensuite, brièvement, les travaux de la littérature sur les matériaux mésoporeux et macroporeux préparés à partir de systèmes à base de tensioactifs et les mécanismes mis en jeu lors de la formation de la mésophase hybride.

## I. Systèmes à base de tensioactifs

Dans cette partie nous rappelons quelques notions de base sur les phases micellaires, les cristaux liquides, le comportement de phase des tensioactifs dans l'eau et les propriétés de solubilisation d'huile. Ensuite, nous présentons les caractéristiques des systèmes à base de tensioactifs fluorés et enfin, nous décrivons les émulsions très concentrées.

### 1. Structure des tensioactifs

Un tensioactif est une molécule possédant deux parties d'affinité différente, l'une à caractère **hydrophobe** (soluble dans l'huile) et apolaire, l'autre à caractère **hydrophile** (soluble dans l'eau) et polaire. Cette structure **amphiphile** détermine les propriétés des tensioactifs et leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et eau/huile. L'association entre les domaines hydrophiles d'une part, et les domaines hydrophobes d'autre part, conduit ces molécules à s'auto organiser selon différentes géométries. Leur assemblage dépend de la nature et de la forme des constituants. Les divers assemblages constitués de molécules amphiphiles associées par des interactions de type Van der Waals, électrostatiques ou liaisons hydrogène sont appelés **Systèmes Moléculaires Organisés (SMO)**.

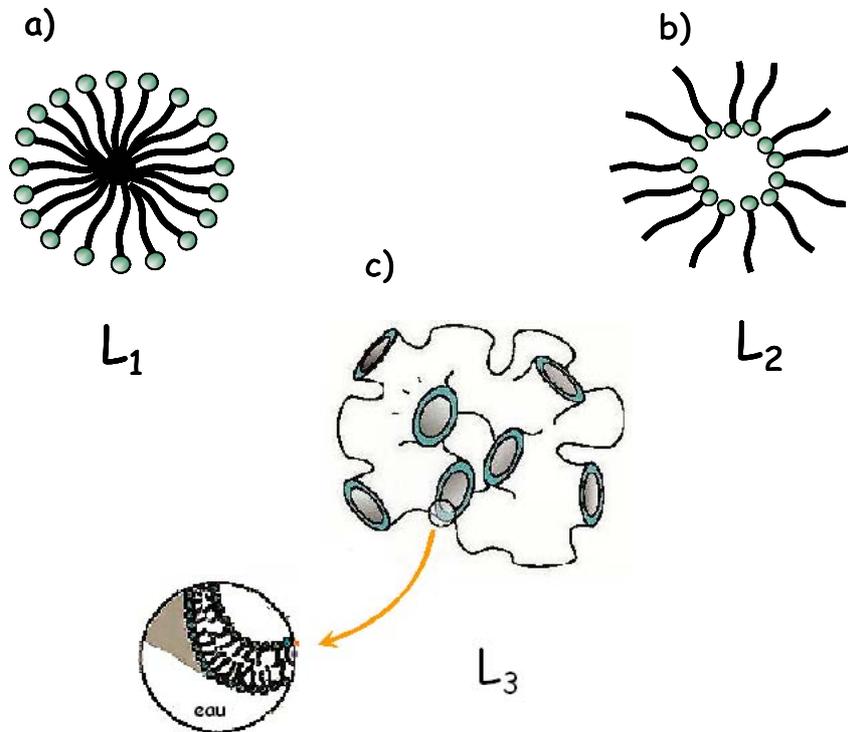
On distingue majoritairement quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les cationiques, les non ioniques et les amphotères. Cette classification est basée sur la nature du groupement hydrophile. Dans ce travail, nous nous intéresserons exclusivement aux **tensioactifs non ioniques**.

### 2. Tensioactifs non ioniques : Structure des différents SMO

Les tensioactifs **non ioniques** constituent une classe particulière de la grande famille des molécules amphiphiles. Dans cette classe font partie essentiellement les alcools éthoxylés, les alkylpolyglucosides, les esters d'acides gras et les alkylamides éthoxylés. Cette classification se fait généralement suivant la nature de la liaison chimique qui relie la partie hydrophile à la partie hydrophobe : liaison éther-oxyde, ester ou amide. Parmi ces familles, la plus courante est celle des alcools éthoxylés, de formule  $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$  (notés  $C_mE_n$ ), caractérisés par la présence d'une chaîne alkyle à caractère hydrophobe et d'une chaîne polyéther à caractère hydrophile.

a) Phases micellaires

Les phases micellaires, notées L avec un indice variant de 1 à 3, sont caractérisées par leur isotropie en lumière polarisée, leur fluidité et l'absence d'ordre à longue distance. La taille et la forme des agrégats dépendent de la composition, la température et la présence d'éventuels additifs. Ainsi, les phases  $L_1$  (directe) (fig. 1a) et  $L_2$  (inverse) (fig. 1b) sont constituées de micelles de forme sphérique, cylindrique ou aplatie, alors que la phase  $L_3$  (phase éponge) (fig. 1c) est constituée de deux milieux, hydrophobe et hydrophile, interpénétrés. Sa structure est basée sur des bicouches qui sont courbées en forme de « selle de cheval » et qui sont connectées entre elles de sorte à partager le solvant en deux sous volumes disjoints, formant une structure bicontinue.



**Figure 1.** Représentation schématique de phases micellaires : a) directe  $L_1$ , b) inverse  $L_2$  et c) éponge  $L_3$

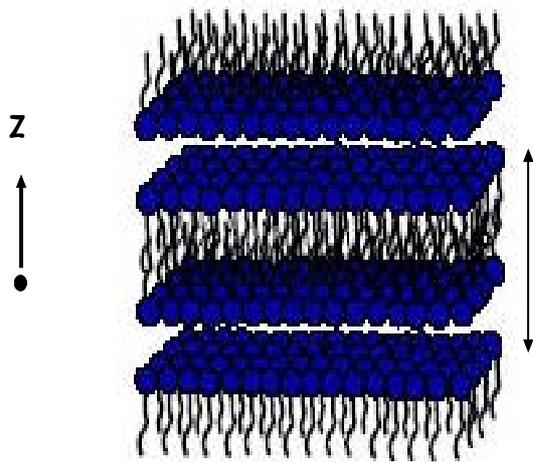
b) Phases cristal liquide

Les phases cristal liquide sont obtenues à haute concentration en amphiphile. Dans cette partie, nous décrivons les principales structures mais, une description plus détaillée de ces phases peut être trouvée dans la littérature [1, 2].

De façon générale, les cristaux liquides sont divisés en deux classes : **lyotropes** (du grec : *lyo*-dilution ; *tropos*-forme) et **thermotropes** (*thermo*-chaleur ; *tropos*-forme). La différence principale entre ces deux classes est que les cristaux liquides lyotropes peuvent changer de forme avec la concentration et la température, contrairement aux molécules thermotropes pour lesquelles la nature des phases dépend uniquement de la température. **Dans ce travail nous nous intéressons aux cristaux liquides lyotropes.**

*i) Phase lamellaire : structure ordonnée à une dimension*

La **phase lamellaire**, notée  $L_\alpha$ , est l'une des phases lyotropes les plus répandues. Sur le diagramme de phase, elle sépare les structures directes des structures inverses et bien souvent occupe la majeure partie du domaine cristal liquide, voire un large domaine du diagramme de phase. Sa description classique est celle d'un empilement régulier (période  $d$ ) de structures bidimensionnelles, appelées **bicouches**, séparées par une couche d'eau (fig. 2).



**d** *Figure 2. Représentation schématique d'une phase lamellaire lyotrope,  $L_\alpha$ , de période  $d$ .*

La période des structures construites à partir d'amphiphiles classiques à chaîne courte est de quelques nm. Aux plus grandes dilutions, les phases lamellaires, dites gonflées, sont stabilisées par des interactions stériques à longue portée entre bicouches successives et conservent une période  $d$  pouvant aller jusqu'à 100 nm [3].

*ii) Phase hexagonale : structure ordonnée à deux dimensions*

Dans ces structures, les amphiphiles forment des agrégats cylindriques infiniment longs qui sont empilés de manière à déterminer, dans un plan parallèle à leur section, un réseau bidimensionnel hexagonal, comme indiqué sur la figure 3.

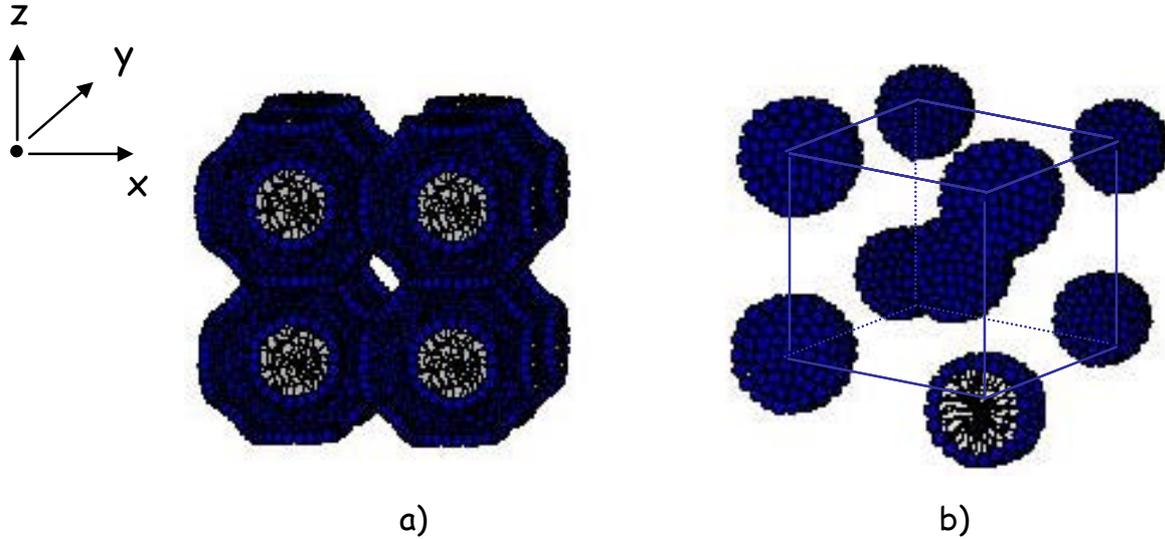


**Figure 3.** Représentation schématique de phases hexagonales lyotropes : a) directe  $H_1$  et b) inverse  $H_2$ .

Les molécules amphiphiles orientent leur tête polaire soit vers l'extérieur des cylindres (phase hexagonale directe, fig. 3a), soit vers l'intérieur de ceux-ci (phase hexagonale inverse, fig. 3b). L'eau constitue le milieu continu dans lequel baignent les cylindres, dans la structure directe ou se place à l'intérieur des cylindres, au contact avec les têtes polaires, dans la structure inverse.

### iii) Phase cubique : structure à ordre tridimensionnel

Les phases cubiques sont divisées en deux classes : dans la première, l'amphiphile s'organise selon deux réseaux enchevêtrés entre eux, mais indépendants l'un de l'autre (sans qu'il y ait de connexion). Ces structures sont aussi qualifiées comme des **structures cubiques bicontinues**. Les plus courantes sont celles décrites par les groupes d'espace  $Pn3m$  ou  $Ia3d$  (fig. 4a). Dans la seconde classe, les agrégats sont des micelles agencées dans une structure régulière de symétrie cubique (fig. 4b). Ces structures sont appelées **structures cubiques micellaires** et les plus courantes sont les structures directes décrites par le groupe d'espace  $Pm3n$ . Des phases inverses sont aussi rencontrées et elles se distinguent des phases directes par la localisation des molécules d'eau à l'intérieur des agrégats.



**Figure 4.** Représentation schématique de phases cubiques lyotropes : a) phase cubique bicontinue  $Ia3d$  et b) phase cubique micellaire  $Pm3n$ .

Les phases cubiques, bien qu'elles contiennent des quantités importantes d'eau (30 à 60%), sont les plus visqueuses parmi les cristaux liquides. N'ayant pas de plan de glissement, les couches formées par les agrégats de tensioactif ne peuvent pas glisser facilement les unes par rapport aux autres, comme c'est le cas des bicouches dans la phase lamellaire.

### 3. Solubilisation d'amphiphiles dans l'eau

Lorsque les molécules tensioactives sont introduites dans l'eau, elles s'adsorbent à l'interface air-eau de façon à réduire le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau, tout en gardant leur partie hydrophile en solution. L'évolution de la tension superficielle  $\gamma$  avec la concentration  $\Gamma_{TA}$  des molécules de tensioactif à l'interface air-eau est décrite par l'équation de Gibbs [4]:

$$d\gamma = -\Gamma_{TA} d\mu_{TA} \quad (1)$$

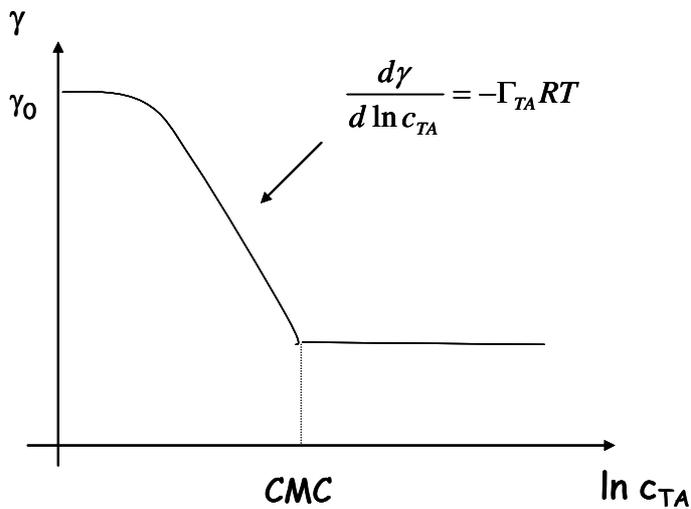
où  $\mu_{TA}$  est le potentiel chimique et  $c_{TA}$  est la concentration volumique de tensioactif. En solution diluée, on a:

$$d\mu_{TA} = RT d \ln c_{TA} \quad (2)$$

En combinant les équations (1) et (2) nous obtenons :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} RT \quad (3)$$

La figure 5 présente l'allure typique d'une courbe de variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans l'eau.



*Figure 5. Représentation schématique d'une courbe de variation de la tension superficielle d'un tensioactif dans l'eau.*

Pour les concentrations les plus faibles en tensioactif, les molécules amphiphiles s'adsorbent préférentiellement à la surface de l'eau. Ensuite, elles se solubilisent dans l'eau et l'on observe une décroissance linéaire de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. Lorsque la solubilisation maximale de tensioactif dans l'eau est atteinte, les molécules s'autoassocient pour former des agrégats moléculaires (par exemple, des micelles). Au-delà de cette concentration, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC) ou concentration critique (CC), la tension superficielle reste pratiquement constante, le tensioactif ajouté étant consommé pour former des micelles qui constituent une pseudo phase. La valeur de  $\Gamma_{TA}$ , déterminée à partir de la pente de la droite, permet de calculer la surface par tête polaire de tensioactif ( $S = \frac{1}{N_A \Gamma_{TA}}$ ).

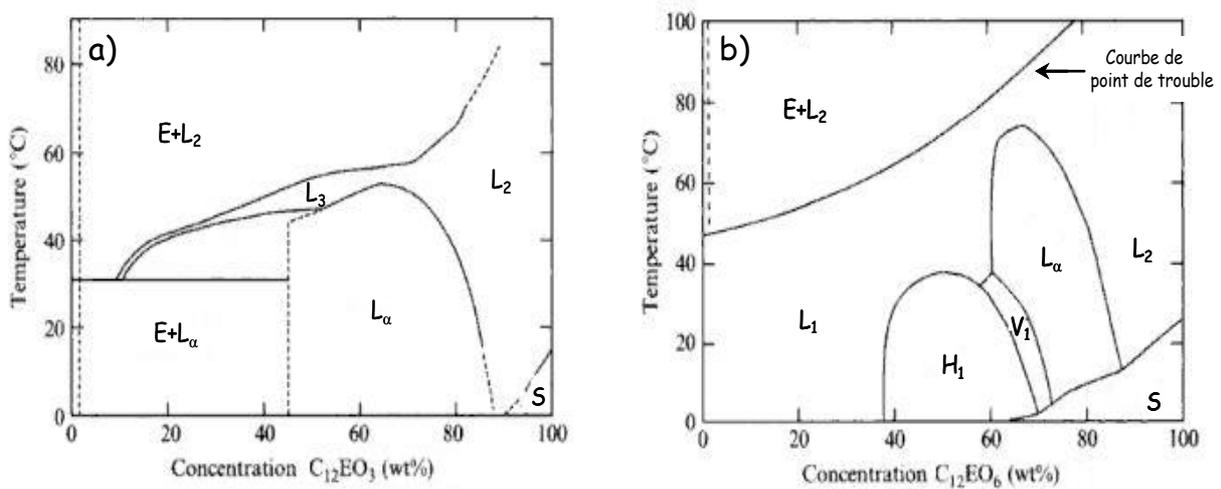
Lorsque le tensioactif présente une concentration micellaire critique, c'est-à-dire qu'il a un caractère hydrophile, les molécules amphiphiles s'autoassocient pour former des agrégats dont la structure évolue avec leur concentration selon la séquence idéale :  $L_1-I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2-L_2$ . Cette séquence traduit le passage des phases directes (courbure du film amphiphile tournée vers le milieu apolaire) vers les phases inverses (courbure tournée vers l'eau) en passant par une phase lamellaire (courbure nulle). L'ensemble de ces phases n'est toujours pas observé, mais une **séquence partielle**, correspondant à la variation continue de la courbure du film avec la composition et la température, peut être obtenue.

La séquence de phase peut aussi être modifiée par modulation de l'**hydrophilie** du tensioactif. Introduite par Griffin [5a], la notion de balance hydrophile lipophile (HLB) traduit la solubilité du tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. Pour déterminer les valeurs de la HLB d'un tensioactif, Griffin développe une équation empirique (4), basée sur les proportions relatives des groupements hydrophobe et hydrophile dans la molécule :

$$HLB = 20 * \left( \frac{M_{phile}}{M_{tensioactif}} \right) \quad (4)$$

où  $M_{phile}$  représente la masse de la partie hydrophile du tensioactif et  $M_{tensioactif}$  représente la masse totale de celui-ci. D'autres méthodes ont été développées et sont décrites dans l'ouvrage de Puisieux et Seiller [5b].

Le comportement de phase des tensioactifs non ioniques est affecté par la HLB du tensioactif. Pour une longueur de chaîne hydrophobe donnée, selon la longueur de la chaîne hydrophile, différentes séquences de phase sont observées. Pour illustration, nous portons sur la figure 6, les diagrammes de phase de deux systèmes modèles à base de  $C_{12}EO_3$  et de  $C_{12}EO_6$  [6, Mitchell, Tiddy, 1983].



**Figure 6.** Diagrammes de phase du système  $C_{12}E_3$ . (a) et du système  $C_{12}E_6$ . (b). (D'après [6]).

$L_1$  : solution micellaire directe,  $H_1$  : phase hexagonale,  $V_1$  : cubique bicontinue directe,  $L_\alpha$  : phase lamellaire,  $L_2$  : solution micellaire inverse,  $L_3$  phase éponge,  $E$  : solution aqueuse,  $S$  : tensioactif solide.

Les molécules de  $C_{12}EO_3$  (fig. 6a) présentent un caractère **hydrophobe**. Lorsqu'elles sont introduites dans l'eau, elles ne forment que des phases lamellaires et des micelles inverses. A l'opposé, les molécules de  $C_{12}EO_6$  (fig. 6b) présentent un caractère **hydrophile**. Elles se solubilisent dans l'eau pour former des micelles qui ont la capacité de solubiliser des

composés habituellement insolubles dans l'eau (par exemple les alcanes). A haute concentration en tensioactif, elles donnent naissance à des cristaux liquides lyotropes dont la structure évolue avec l'augmentation de la concentration selon une séquence partielle ( $L_1$ - $H_1$ - $V_1$ - $L_\alpha$ - $L_2$ ) de la séquence idéale donnée ci-avant. Selon l'échelle de Griffin, pour une HLB inférieure à 10, soit un nombre de motifs EO inférieur à 5, pour une chaîne hydrophobe constituée de 10 à 12 atomes de carbone, le tensioactif est peu soluble dans l'eau et son diagramme de phase est caractérisé par une forte dominance de la phase lamellaire (fig. 6a) [6]. Pour une HLB supérieure à 10, le tensioactif est soluble dans l'eau et son diagramme ressemble à celui de la figure 6b, caractérisé par un domaine cristal liquide qui est constitué par les phases hexagonale, cubique et lamellaire. Ce diagramme présente une **courbe de miscibilité (ou courbe de point de trouble)** qui est une caractéristique propre des tensioactifs non ioniques. Le comportement de phase des tensioactifs non ioniques de type  $C_mE_n$  est sensible à la température en raison des interactions qui s'établissent entre l'eau et les chaînes éthoxylées (EO) (interactions essentiellement de type liaisons hydrogène) [6, 7]. L'apparition du point de trouble est attribuée, de façon simplifiée, à la déshydratation des motifs oxyéthyléniques qui entraînent une démixtion. Tiddy *et al.* [6] ont proposé que l'apparition du point de trouble soit liée à la structuration de l'eau entourant les chaînes éthoxylées. A basse température, les têtes polaires sont "hydratées" en raison de la formation de liaisons hydrogène, conduisant à la formation d'une couche "structurée" qui entoure les têtes polaires. Cette structuration est entropiquement défavorable et diminue lorsque la température augmente. A haute température, la couche d'eau est partiellement détruite et les interactions EO/EO deviennent plus favorables que les interactions EO/eau. Cela conduit à une séparation de la solution micellaire en une phase riche en micelles et l'autre phase pauvre en micelles de tensioactif. On parle aussi de **température critique inférieure** (notée LCT : Lower Critical Temperature).

La séparation de phase est ainsi la conséquence d'une compétition qui existe entre l'attraction entre les chaînes EO et leur hydratation, ce dernier phénomène diminuant avec l'augmentation de la température. Pour des chaînes EO longues, l'hydratation est importante et des températures élevées sont requises pour que l'hydratation soit vaincue par les attractions. En revanche, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle rend les forces d'attraction entre micelles plus importantes et déplace, par conséquent, la courbe de point de trouble vers les basses températures.

#### 4. Solubilisation d'huile dans les systèmes à base de tensioactifs non ioniques

La solubilisation dans les systèmes à base de tensioactifs non ioniques et la façon dont elle est affectée par la nature de l'huile ont été étudiées par Nagarayan *et al.* [8]. Les auteurs considèrent deux types de solubilisation qu'ils ont appelés type I et type II (fig. 7).

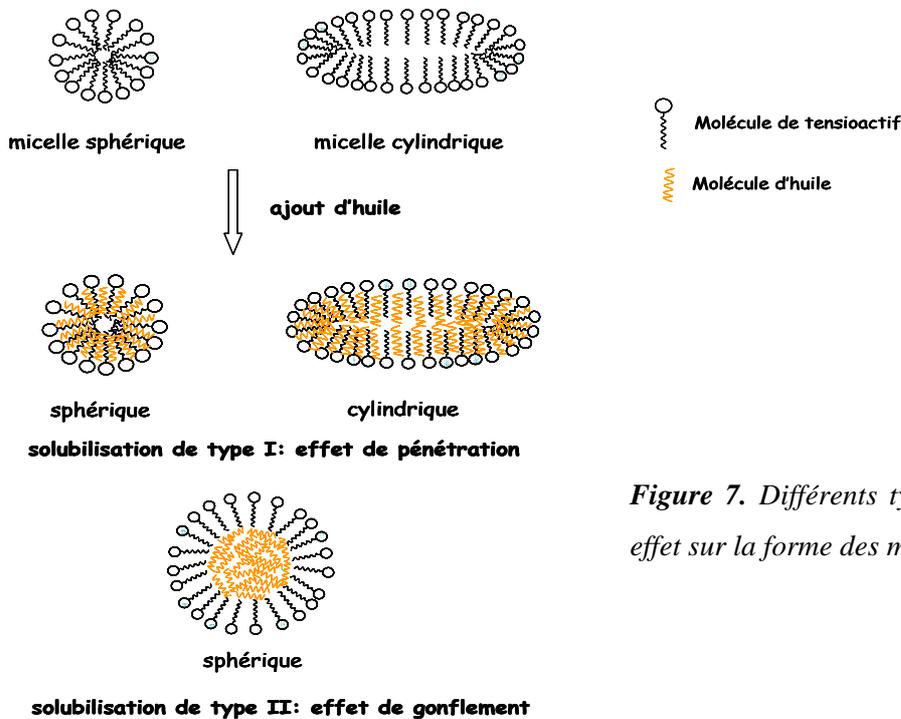
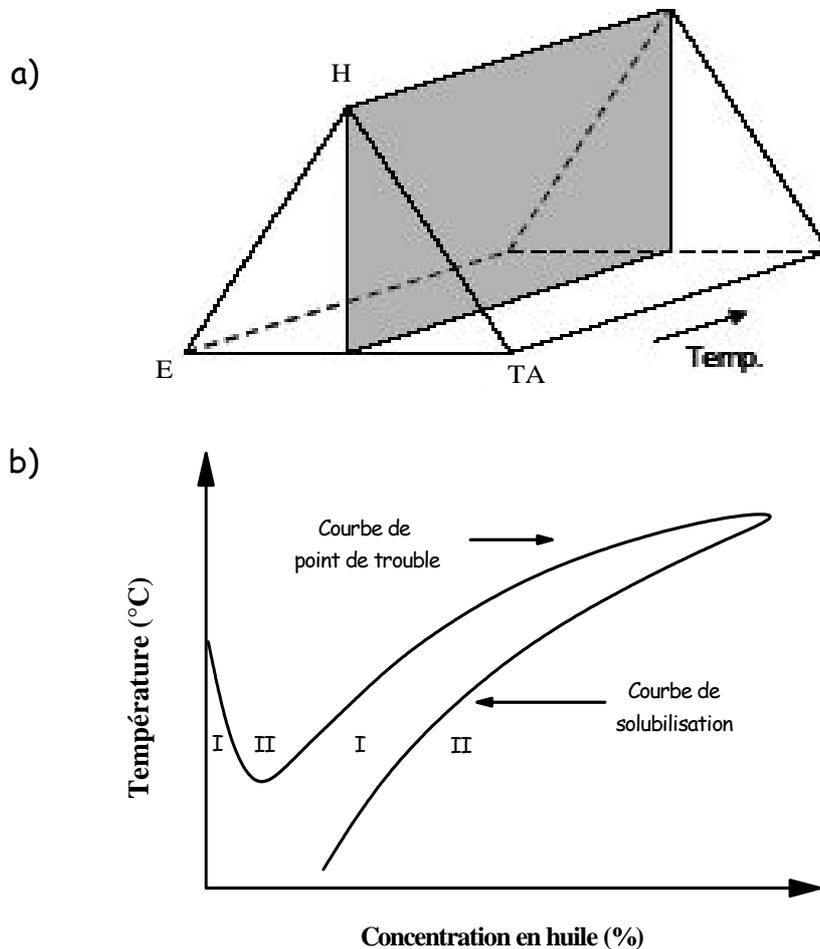


Figure 7. Différents types de solubilisation et effet sur la forme des micelles. (Adapté de [8]).

Pour la solubilisation de **type I**, les molécules d'huile sont localisées entre les chaînes hydrophobes du tensioactif (effet de pénétration). Pour le **type II**, elles forment un cœur huileux, au centre des agrégats (effet de gonflement). Selon cette étude la solubilisation de type I n'affecte pas la forme des micelles, tandis que la solubilisation de type II peut conduire, à partir d'une certaine concentration en huile, à une transition micelles allongées - micelles sphériques. Il a été cependant noté que la localisation des molécules d'huile peut varier avec leur structure moléculaire et aussi avec leur quantité [9]. Par exemple, à basse concentration, le benzène se solubilise essentiellement sur la couronne des micelles, tandis qu'au-delà d'une fraction molaire de 0,7, une grande quantité de ces molécules est solubilisée au cœur des micelles. Il est important de noter que les types I et II de solubilisation décrivent des cas idéaux. En effet, dans la pratique, l'effet de pénétration et l'effet de gonflement se produisent souvent simultanément.

a) Détermination des diagrammes ternaires

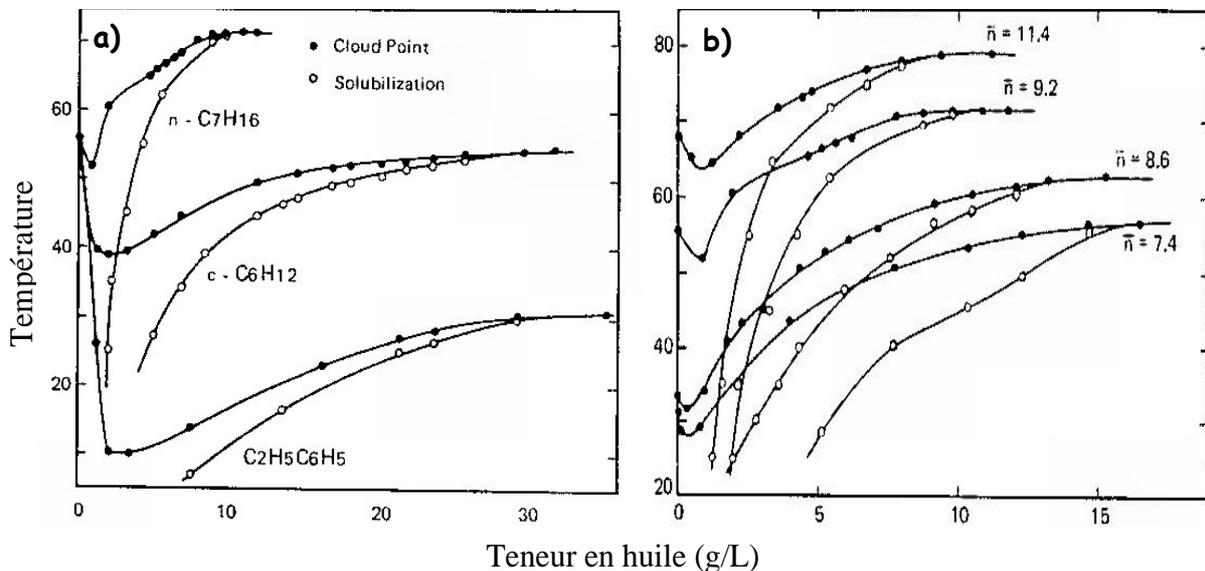
La solubilisation d'huile dans les systèmes à base de tensioactifs non ioniques est dépendante de la température et de la structure moléculaire de l'huile. Dans le but d'étudier la solubilisation d'huile en fonction de la température, Shinoda *et al.* [10,11] ont utilisé des **diagrammes pseudobinaires** qui correspondent à une portion du diagramme ternaire eau/tensioactif/huile. Cette portion consiste en une section qui coupe le prisme selon un plan et sur lequel le rapport de deux variables (concentration en eau et en tensioactif) reste constant (fig. 8a). Il devient alors possible de tracer l'évolution du diagramme de phase en faisant varier deux paramètres : la température et la concentration en huile, le rapport eau/tensioactif étant maintenu constant (fig. 8b).



**Figure 8.** a) Section planaire du prisme selon laquelle le rapport eau/tensioactif est maintenu constant. b) Diagramme pseudobinaire schématisé tracé en fonction de la température et de la fraction volumique d'huile pour un rapport fixe eau/tensioactif. I=solution isotrope transparente ; II=région biphasique.

Typiquement, un diagramme pseudobinaire est constitué de deux courbes : la **courbe de point de trouble** qui sépare la région de microémulsion (I) de la région biphasique (II) où une solution aqueuse diluée en tensioactif est en équilibre avec la phase riche en tensioactif et en huile ; la **courbe de solubilisation** qui sépare la région de microémulsion de la région biphasique (II), cette dernière contenant un excès d'huile dispersée dans une phase micellaire isotrope. A partir de ces diagrammes, déterminés pour plusieurs rapports eau/tensioactif, il est possible de tracer les diagrammes ternaires en fonction de la température.

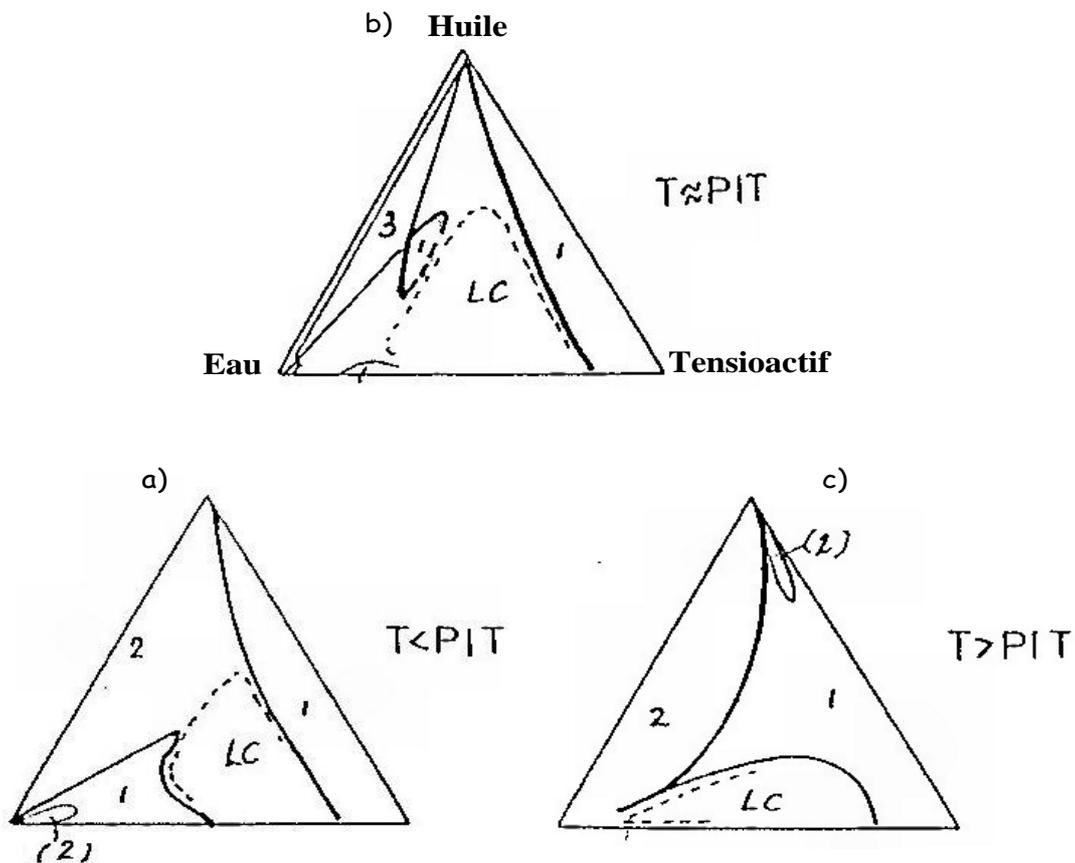
De façon générale, la solubilisation d'huile augmente avec la température pour atteindre une valeur maximale à l'intersection des deux courbes. A température fixe, elle varie en fonction de la nature de l'huile et du tensioactif. L'évolution des diagrammes pseudobinaires d'une série d'huiles dans une solution à 1% de nonyl phénol éthoxylé  $C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4)_{9,2}OH$  est présentée sur la figure 9a où l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique, de la structure de l'huile et de sa polarité est illustré [10]. Pour une température donnée, la capacité de solubilisation en fonction de la nature d'huile suit l'ordre : aromatique > aliphatique cyclique > aliphatique linéaire. Pour une huile donnée, la solubilisation croît lorsque la longueur des chaînes hydrophiles EO diminue (figure 9b).



**Figure 9.** a) Solubilisation de l'heptane, du cyclohexane et de l'éthyle benzène dans une solution aqueuse à 1% en  $C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4)_{9,2}OH$ . b) Effet de la longueur de la chaîne hydrophile du tensioactif sur la solubilisation de l'heptane dans une solution contenant 1% de tensioactif  $C_9H_{19}C_6H_4(C_2H_4)_nOH$ . (D'après [10]).

b) Evolution des diagrammes ternaires en fonction de la température

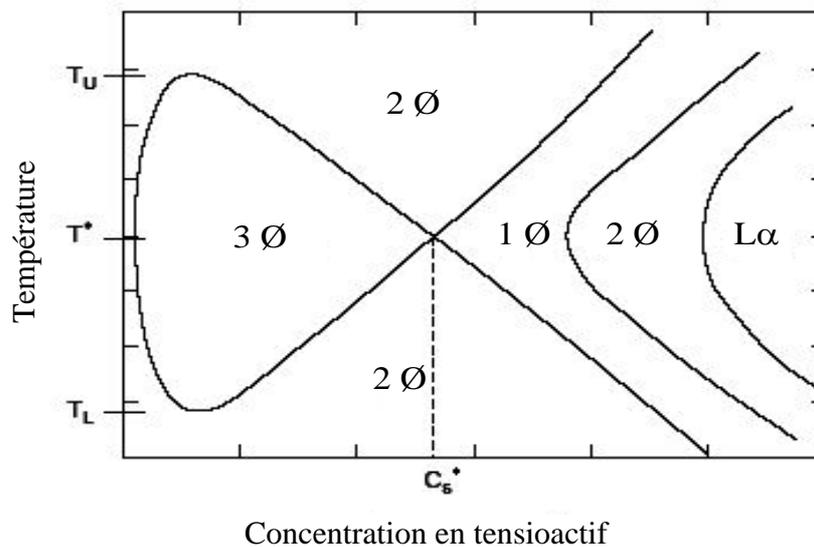
La température à laquelle un tensioactif non ionique à caractère hydrophile, au départ soluble dans l'eau devient préférentiellement soluble dans l'huile, est appelée **Température d'Inversion de Phase** (notée PIT : Phase Inversion Temperature). A cette température, le diagramme de phase présente un domaine isolé appelé phase surfactant (ou phase  $L_3$ ) (fig. 10b). Pour des températures inférieures à la PIT, le diagramme ternaire présente des phases directes et inverses (fig. 10a), tandis que pour des températures supérieures à la PIT, seules des phases inverses sont observées (fig. 10c).



**Figure 10.** Evolution schématique du comportement de phase d'un système eau/tensioactif non ionique/huile avec la température. Les régions 1, 2 e 3 correspondent respectivement à des domaines à une, deux et trois phases. LC représente la région cristal liquide. (Adapté de [14]).

Pour déterminer expérimentalement la température d'inversion de phase, il est possible d'utiliser la méthode de Friberg [11-13] en traçant un **diagramme de poisson** (appelé ainsi du fait de son allure). La construction de ce type de diagramme consiste à déterminer le domaine de microémulsion en fonction de la température et de la concentration en tensioactif pour un rapport eau/huile égal à 1. La concentration en tensioactif est portée en

abscisse et la température en ordonnée (fig. 11). A partir de ce diagramme on peut déterminer la concentration minimale de tensioactif  $C^*$  nécessaire pour solubiliser des fractions massiques égales d'eau et d'huile. La température  $T^*$ , associée à cette concentration, est la température d'inversion de phase. Un système ternaire eau/tensioactif/huile possède une PIT d'autant plus petite que la HLB du tensioactif est plus faible [15]. Basé sur l'étude de la solubilisation des hydrocarbures dans les systèmes à base de tensioactifs non ioniques hydrogénés, une relation empirique a été établie, permettant de relier la PIT du système ternaire à la HLB du tensioactif et à la structure moléculaire de l'huile caractérisée par l'ECN (nombre d'atomes de carbone équivalents, sous entendu à une chaîne linéaire saturée) [16,17].



**Figure 11.** Diagramme de poisson modèle tracé en fonction de la température et de la concentration en tensioactif pour un rapport eau/huile = 1.

Ce dernier est défini comme étant le nombre de carbones correspondant à l'huile linéaire saturée qui aurait le même comportement de phase que l'huile considérée (cyclique, insaturée ou autre). Il est évalué en mesurant expérimentalement la température d'inversion de phase du système et en recherchant l'huile linéaire saturée qui conduit à la même PIT.

## 5. Systèmes à base de tensioactifs fluorés

En tant que l'élément chimique le plus électronégatif parmi les éléments du tableau périodique, le fluor confère aux composés fluorés des propriétés spécifiques [18] :

- Du fait de la taille de l'atome de fluor (rayon de Van der Waals,  $R=1,47 \text{ \AA}$ ), supérieure à celle de l'hydrogène ( $R=1,20 \text{ \AA}$ ), les chaînes fluorées ( $C_nF_{2n+1}$ ) sont plus **encombrantes** que

les chaînes hydrogénées. Les volumes moyens des groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  sont estimés à  $38 \text{ \AA}^3$  et  $92 \text{ \AA}^3$  respectivement comparés à  $27 \text{ \AA}^3$  et  $54 \text{ \AA}^3$  pour les groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . L'une des conséquences de cet encombrement est **la rigidité** des chaînes fluorées. En effet, afin de minimiser l'encombrement stérique créée par les atomes du fluor, les chaînes fluorées adoptent une **conformation hélicoïdale**.

- La liaison C-F est **très stable** (énergie de liaison  $\sim 485 \text{ kJ mol}^{-1}$  comparée à  $\sim 425 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la liaison C-H). La force de cette liaison augmente avec le nombre d'atomes de fluor et peut atteindre  $531 \text{ kJ mol}^{-1}$  dans les groupements  $\text{CF}_3$  terminaux. En conséquence, les fluorocarbures sont thermiquement et chimiquement plus stables que les hydrocarbures.

- En raison de la **polarisabilité faible** du fluor, les interactions de Van der Waals entre les chaînes fluorées sont faibles et sont responsables de la plupart des propriétés des fluorocarbures comme les tensions de surface basses, pression de vapeur élevée, compressibilité élevée et capacité de solubilisation des gaz élevée (et notamment de l' $\text{O}_2$  et du  $\text{CO}_2$ ). Du fait de cette dernière propriété, les fluorocarbures sont utilisés sous forme émulsionnée comme transporteur d'oxygène (substituts du sang).

- Les **amphiphiles fluorés** possèdent des propriétés qui ne peuvent généralement pas être atteintes avec des tensioactifs hydrogénés. Ils présentent une **activité de surface** plus élevée que les homologues hydrogénés (ils diminuent la tension superficielle de l'eau de  $72 \text{ mN m}^{-1}$  à  $15\text{-}20 \text{ mN m}^{-1}$  contre  $25\text{-}40 \text{ mN m}^{-1}$  pour les analogues hydrogénés) et sont caractérisés par une très grande hydrophobie (un groupement  $\text{CF}_2$  est 1,7 fois plus hydrophobe qu'un groupement  $\text{CH}_2$  [14]). **Les valeurs de CMC des tensioactifs fluorés sont approximativement comparables à celles des analogues hydrogénés avec des chaînes 50-60% plus longues.** Du fait de leur capacité à solubiliser les fluorocarbures, les tensioactifs fluorés sont utilisés pour la préparation de microémulsions [15, 19], émulsions stables [20,21] et autres systèmes organisés. Une relation empirique, analogue à celle des systèmes hydrogénés, a été établie permettant de relier la PIT du système ternaire eau/tensioactif fluoré/fluorocarbure à la HLB du tensioactif et à l'ECN du fluorocarbure [14].

$$\text{PIT } (^\circ\text{C}) = 31 \text{ HLB} + 1,7 \text{ ECN} - 225 \quad (5)$$

Concernant la structure des huiles, il a été établi que la présence d'insaturations ou de cycles diminue la PIT du système hydrogéné tandis que l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée conduit à une augmentation de la PIT du système ternaire [16]. Ces résultats ont été vérifiés avec les systèmes fluorés [14].

## 6. Emulsions très concentrées

Les **émulsions** sont des dispersions d'un liquide dans un autre liquide, non miscible au premier et sont stabilisées généralement par un amphiphile (ou par des particules colloïdales dans le cas des émulsions de Pickering). En fonction de la nature de la phase dispersée, elles sont divisées en deux classes: **émulsions directes** de type huile dans eau (H/E) où la phase dispersée est l'huile et la phase continue est l'eau et **émulsions inverses** de type eau dans huile (E/H) où le milieu continu est l'huile et la phase dispersée est l'eau. Un des paramètres qui affecte la nature de l'émulsion est le volume respectif des deux phases. Lorsque le volume des deux phases est différent, la phase majoritaire forme souvent la phase continue. Si le volume de l'une des deux phases dépasse 74% du volume total, une inversion de phase peut se produire. Ce seuil, de 74%, correspond à l'empilement compact de gouttelettes sphériques dans l'émulsion.

Les **émulsions très concentrées** constituent une classe intéressante des émulsions, en raison de leur fraction volumique très importante en phase dispersée (jusqu'à 99%), leur haute stabilité et leur concentration faible en tensioactif (environ 0,50%). Leur structure consiste en gouttelettes polydisperses déformées (souvent polyédriques) séparées par un film fin de la phase continue. Puisque une quantité élevée de phase interne est dispersée dans une faible quantité de phase continue, les gouttelettes restent proches les unes des autres et ne glissent pas facilement. C'est pourquoi ces systèmes présentent des **propriétés viscoélastiques** et sont aussi appelées **émulsions gels** [26]. La formation d'émulsions très concentrées huile dans eau est fortement liée à la HLB du tensioactif. La règle de Bancroft [22] prédit qu'un tensioactif hydrophobe donne des systèmes inverses E/H et inversement, des émulsions directes H/E sont obtenues à partir des tensioactifs hydrophiles. Les émulsions très concentrées les plus étudiées et utilisées à ce jour sont les émulsions directes H/E. Leur préparation consiste à solubiliser le tensioactif dans la phase continue (phase aqueuse) suivi par l'addition progressive de la phase dispersée (l'huile), le mélange étant maintenu sous agitation continue. Dans cette classe, font partie les **émulsions très concentrées fluorées** dans lesquelles l'huile est un fluorocarbure et le tensioactif est un alcool éthoxylé dont la chaîne hydrophobe est partiellement fluorée. De telles émulsions ont été préparées et caractérisées au laboratoire [23]. Des systèmes d'émulsions très concentrées inverses E/H ont aussi été réalisés à partir de fluorocarbures et de tensioactifs fluorés non ioniques [20, 21]. Ces émulsions peuvent contenir jusqu'à 98% d'eau en tant que phase dispersée. Leur structure a été étudiée à l'aide de techniques de diffusion (neutrons, rayons X) et a été corrélée à leur stabilité à partir des diagrammes de phase. Dans les deux types d'émulsions, les analyses structurales de la phase continue

démontrent la présence de micelles gonflées d'huile (dans les émulsions directes) et de micelles gonflées d'eau (dans les émulsions inverses) [20, 24, 25]. Des études ont été réalisées aussi sur les gels hydrogénés et ont conduit à des résultats similaires [26]. La stabilité élevée de ces émulsions a été associée à la rigidité des monocouches formées aux interfaces eau/fluorocarbure qui stabilisent fortement les gouttelettes et empêchent leur coalescence [25, 27,28].

Dans ce travail, nous utiliserons ces émulsions comme "macroempreintes" pour la préparation de matériaux poreux.

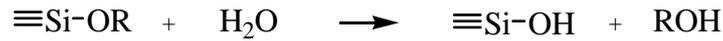
## II. Les matériaux poreux – Etat de l'art

Cette partie donne une description brève des matériaux préparés par la méthode sol-gel, en général et une description plus détaillée des matériaux mésoporeux et à porosité hiérarchisée, en particulier. Nous rappelons quelques notions rencontrées dans la chimie de la silice et nous nous concentrons plus en détail sur les procédés d'élaboration de ces matériaux poreux ainsi que sur les mécanismes mis en jeu lors de leur préparation.

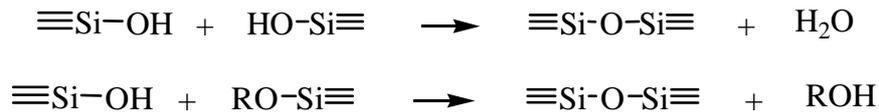
### 1. Procédé sol-gel

Un exemple bien connu de matériau à base de silice est celui du verre. Outre la silice, d'autres composés chimiques (soude, chaux, magnésie) sont nécessaires pour la fabrication du verre. Fondus à haute température (1300-1500°C), ces composés créent l'homogénéité à l'échelle moléculaire et assurent la stabilité chimique. Depuis le XX<sup>ème</sup> siècle, de nouvelles méthodes de synthèse du verre, appelées **procédés sol-gel**, sont employées. Elles permettent, par simple polymérisation du précurseur moléculaire à une **température proche de la température ambiante** (20 à 150°C), d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule  $\text{Si}(\text{OR})_n$  où R est un groupement organique alkyle  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . En présence d'eau, les réactions chimiques sont déclenchées: l'**hydrolyse** des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la **condensation** des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

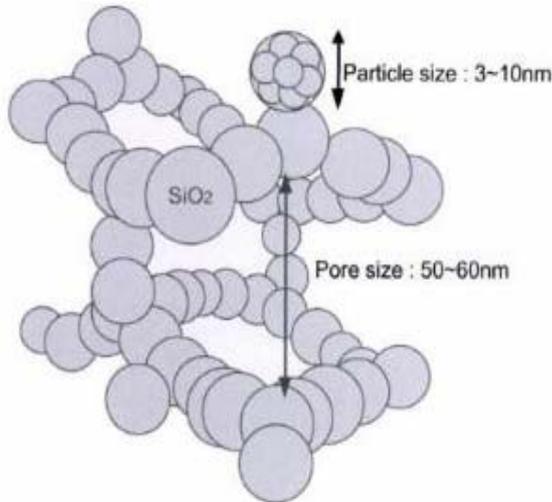
L'hydrolyse est la réaction pendant laquelle l'eau, introduite dans une solution alcoolique de  $\text{Si}(\text{OR})_n$ , hydrolyse les groupements alkoxy en groupements silanol (Si-OH) et produit de l'alcool. Cette réaction est catalysée en milieu basique ou en milieu acide.



L'hydrolyse est ensuite suivie de la condensation. Pendant cette réaction, des ponts siloxanes (Si-O-Si) se forment, soit par la condensation de deux groupements silanols avec libération d'une molécule d'eau, soit par la condensation entre un groupement alkoxy et un groupement silanol et libération d'une molécule d'alcool.



La brique de base dans les architectures ainsi formées est un tétraèdre ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) au centre duquel se trouve l'atome de silicium. La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement des particules denses et leur collage et détermine, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH et par la salinité des solutions, qui modifient la vitesse des réactions. En milieu acide, qui est le cas de nos expériences, l'hydrolyse est rapide devant la condensation. Les monomères libérés forment rapidement de petites particules dont la taille ne dépasse pas quelques nanomètres. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité. Celles-ci restent en suspension sans précipiter et forment le **sol**. Lorsque la fraction volumique occupée par ces amas croît, le milieu devient visqueux et le liquide finit par se figer pour former un **gel**. Le gel ainsi obtenu est constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution. Pour évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique, le gel passe par une étape de séchage qui peut être effectuée dans des conditions atmosphériques normales ou supercritiques. Les gels séchés dans des conditions supercritiques (nommés **aérogels**, fig. 12) ont une surface spécifique plus élevée et une ouverture des pores plus importante que les gels séchés de façon conventionnelle (**xérogels**). Cependant, les températures et les pressions élevées nécessaires pour atteindre les conditions supercritiques  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , en font un processus plus coûteux. Après séchage, les gels sont souvent **calcinés** au-dessus de  $500^\circ\text{C}$  afin de brûler les matières organiques restantes ainsi que les espèces adsorbées en surface.

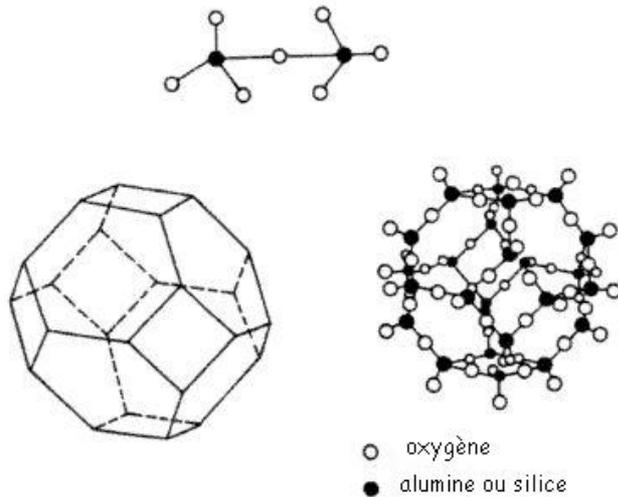


**Figure 12.** Aérogel à base de silice.  
(D'après [29]).

Suivant la taille des pores, les solides poreux sont divisés en trois catégories. Les solides **mésoporeux**, dont la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, d'après la classification donnée par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), constituent la catégorie intermédiaire entre les solides **microporeux** ( $\varnothing < 2\text{nm}$ ) et les solides **macroporeux** ( $\varnothing > 50\text{nm}$ ). Les xérogels et les aérogels possèdent une fraction significative de pores dans le régime mésoporeux, mais ils sont caractérisés par une distribution large de la taille des pores.

## 2. Matériaux microporeux cristallins : exemple des zéolithes

Découverts en 1756 par le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt, les zéolithes définissent la grande famille des matériaux microporeux cristallins. En raison de leur caractère intumescent lors du chauffage par une flamme de chalumeau, Cronstedt appela ces minéraux « zéolithes » (du Grec *zeô* : bouillir ; *lithos* : pierre). Le terme zéolithe désignait initialement des **aluminosilicates** naturels cristallisés appartenant au groupe des **tectosilicates**. Ces derniers sont constitués par une charpente résultant de l'enchaînement tridimensionnel d'unités tétraédriques  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ), chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres. Les zéolithes se distinguent cependant des autres tectosilicates par la présence de **canaux et de cavités** de dimension moléculaire qui assurent la communication avec le milieu extérieur (fig. 13).



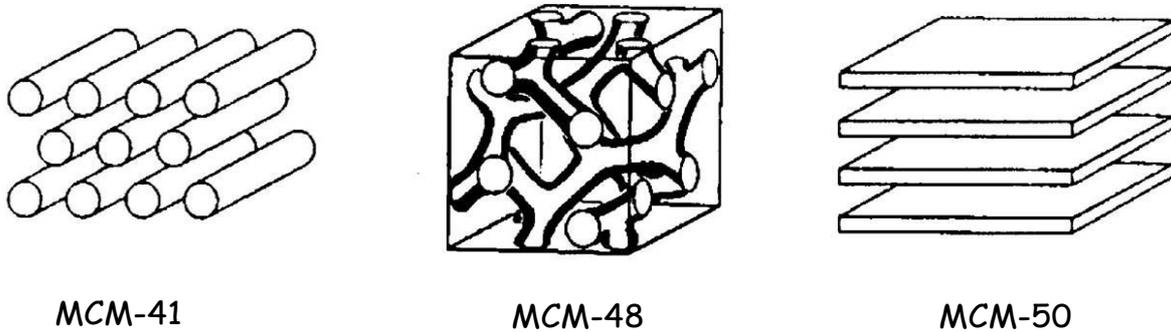
**Figure 13.** Structure en cage d'une zéolite. Les tétraèdres formés par les atomes d'alumine et de silice se combinent pour former la structure en cage de la zéolithe. (D'après [30]).

Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est pas seulement restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé dans lequel une partie du silicium (silica-aluminophosphates, appelés SAPO) ou la totalité (aluminophosphates, gallophosphate, zincophosphates, beryllophosphates, vanadophosphates...) est substituée par d'autres éléments T tels que des éléments trivalents (T = Al, Fe, B, Ga) ou tétravalents (T = Ti, Ge). En raison de la taille de leurs pores, ces matériaux permettent seulement aux petites molécules d'entrer et de réagir, produisant une **sélectivité en taille**. Ces propriétés particulières expliquent l'engouement des scientifiques au niveau mondial pour étudier et développer de nouveaux matériaux à porosité contrôlée.

### 3. Les matériaux mésoporeux

Découverts en 1992 par les chercheurs de Mobil Oil [31], les matériaux mésoporeux de la famille M41S ont été initialement obtenus par synthèse hydrothermale en milieu basique. Ils ont été préparés à partir de gels inorganiques à base d'espèces silicatées ou aluminosilicatées et en présence de tensioactifs cationiques que sont les sels d'ammonium quaternaires  $C_mH_{2m+1}-N^+(CH_3)_3$  (avec  $8 < n < 18$ ), le tensioactif le plus couramment utilisé étant le bromure de triéthylcetylammmonium ( $C_{16}TMA^+Br^-$ ). Ces matériaux sont caractérisés par la présence de mésopores ordonnés possédant une distribution étroite en taille (en général centrée entre 2 et 10 nm). Dans cette famille (M41S), font partie trois classes de MCM (Mobil Crystalline Material) : des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41, des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 et des matériaux de symétrie lamellaire nommés

MCM-50. Dans ces derniers, la stabilité des feuillets de silice est assurée par des piliers connectant les couches.



**Figure 14.** Illustration des structures de matériaux mésoporeux MCM-41, MCM-48 et MCM-50. (D'après [31]).

En faisant varier la longueur de la chaîne de l'agent structurant entre 8 et 18 atomes de carbone, Beck *et al.* sont parvenus à préparer des MCM-41 présentant des diamètres de pores centrés entre 15 et 45 Å environ. L'addition de molécules organiques hydrophobes, telles que le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) [31b], a permis d'augmenter la taille des pores jusqu'à 100 Å. Cette augmentation est due à la solubilisation du mésitylène dans le cœur hydrophobe des micelles entraînant le gonflement de celles-ci.

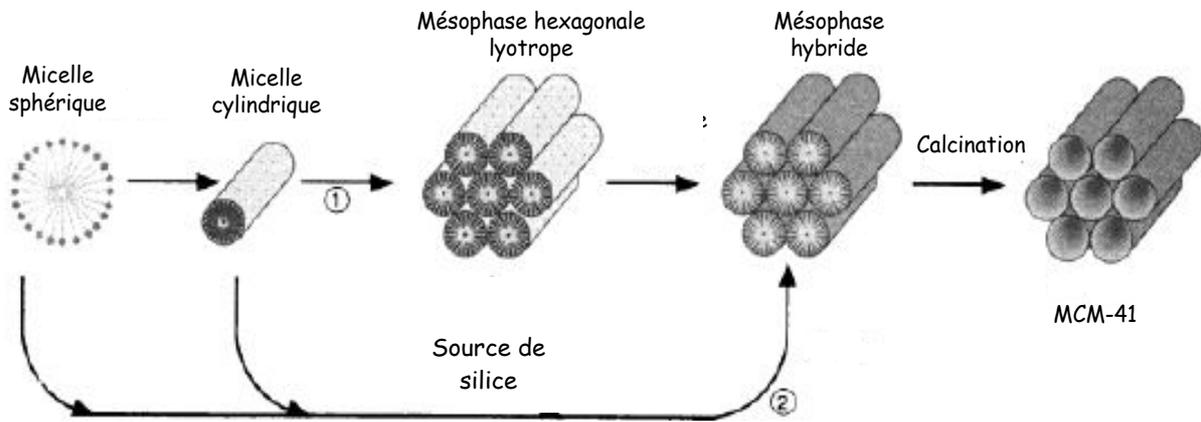
Du fait de leurs propriétés spécifiques (distribution étroite de la taille des pores, diamètres modulables, surfaces spécifiques élevées (supérieures à 1000 m<sup>2</sup>/g)), ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse, l'optique, la photonique, les capteurs, les procédés de séparation, les adsorbants, les matériaux structurants ultra légers et les isolants acoustiques et électriques [32, 33].

#### 4. Mécanisme de formation

Depuis la découverte des matériaux de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du **mécanisme de leur formation**. Basés sur la similitude qui existe entre les mésophases lyotropes de cristaux liquides et la structure de la mésophase hybride, Beck *et al.* [31] ont initialement proposé deux mécanismes :

- le premier mécanisme, nommé **mécanisme transcriptif** (LCT : Liquid Crystal Templating) considère que les molécules de tensioactif forment premièrement la phase cristal liquide autour de laquelle vient se condenser le précurseur silicaté. Des matériaux mésoporeux hautement structurés sont alors obtenus après l'élimination du tensioactif (fig.15 schéma 1).

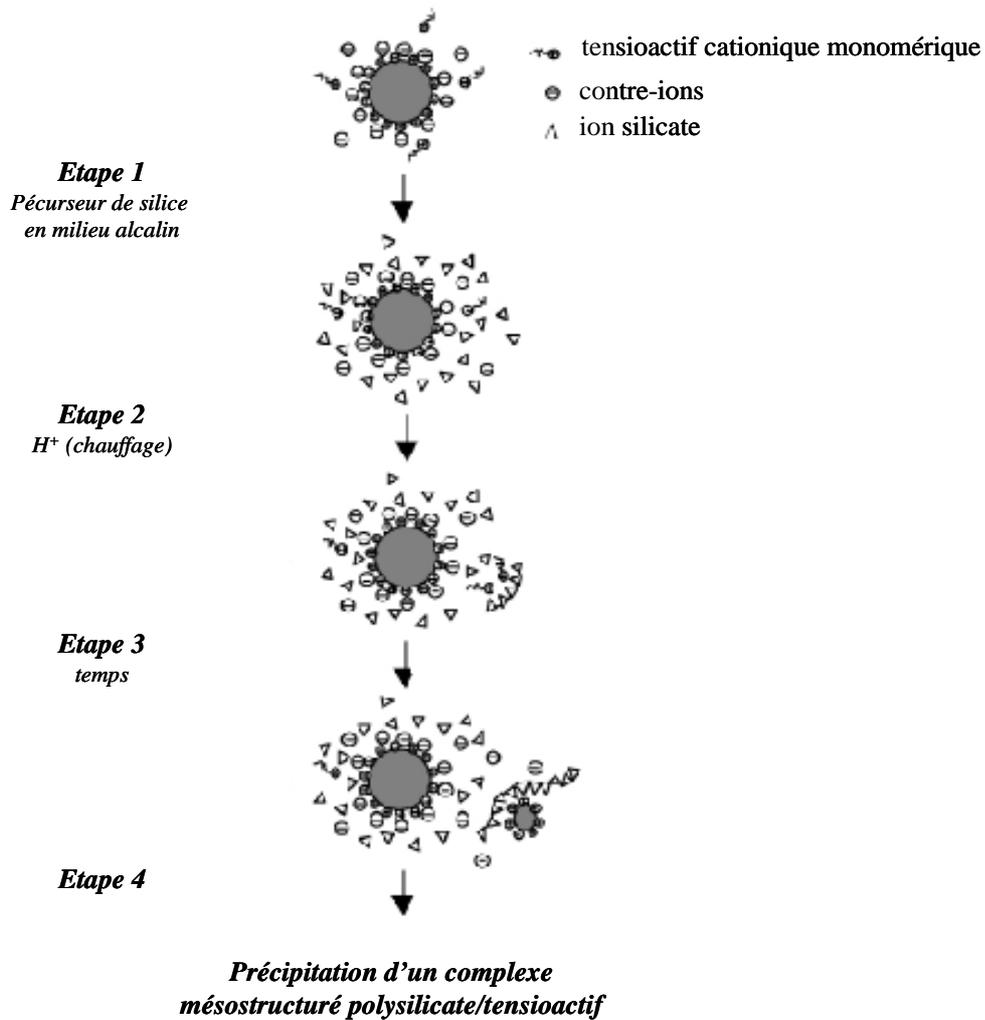
- selon le second mécanisme, l'arrangement des cylindres en symétrie hexagonale se fait *via* des interactions qui s'établissent entre le précurseur silicaté et les micelles de tensioactif. Les micelles de tensioactif gouvernent la formation de la mésophase hybride (tensioactif/silice) (fig.15 schéma 2).



**Figure 15.** Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux avec les deux voies proposées par les chercheurs du groupe Mobil. (Adapté de [31]).

Sur la base de nouvelles expériences, le premier mécanisme a été abandonné au profit du second mécanisme nommé **Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage** (ou CTM : Cooperative Templating Mechanism). Ainsi, les études de Vartuli *et al.* ont montré que la formation de la mésophase hybride a lieu à des concentrations en tensioactif inférieures à la concentration requise pour la formation de la mésophase cristal liquide hexagonale [34]. De plus, les études *in situ* par spectroscopie RMN  $^{14}\text{N}$  de Davis *et al.* [35] ont montré que la phase cristal liquide hexagonale ne se développe pas pendant la synthèse de la mésophase MCM-41. De ce fait, la phase cristal liquide ne serait pas indispensable pour la formation de la mésophase hybride. La validité du mécanisme transcriptif a cependant été démontrée, mais sous des conditions de synthèse différentes de celles proposées à l'origine par les chercheurs de Mobil. Partant d'une mésophase cristal liquide à base de tensioactifs non ioniques, Attard *et al.* ont obtenu des matériaux mésoporeux structurés et une bonne adéquation a été trouvée entre la géométrie de l'espèce organique et celle de la charpente inorganique [36]. La phase lyotrope joue, dans ce cas, un véritable rôle d'empreinte moléculaire (effet template) autour de laquelle vient s'édifier la charpente inorganique. Il faut préciser que la préparation des matériaux selon ce mécanisme nécessite d'éliminer l'alcool issu, en quantité importante, pendant la réaction d'hydrolyse du précurseur inorganique.

Depuis que le mécanisme coopératif d'autoassemblage a été proposé, il y a eu beaucoup de travaux effectués dans le but de mieux comprendre son fonctionnement et notamment les étapes initiales de la formation de la mésophase. Ainsi les études réalisées par Patarin *et al.* [37,38] utilisent les propriétés de fluorescence de molécules sondes (pyrène et dipyrénylpropane) pour pouvoir suivre les modifications induites par les espèces minérales sur les micelles de  $\text{CTMA}^+\text{Br}^-$ . Ces travaux montrent que, en milieu très alcalin (pH 13,6) et avant la polymérisation de la silice (pH 11,6), l'échange des contre-ions situés à la surface des micelles par les anions silicatés est très faible et cet échange ne peut intervenir comme une étape importante pour la formation de la mésophase hybride. Un nouveau mécanisme de formation de silices mésoporeuses organisées, où l'étape primordiale est basée sur la formation de prépolymères de silice, a alors été proposé (fig. 16). La solution micellaire de  $\text{C}_{16}\text{TMA}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Br}$  ou  $\text{Cl}$ ) contient, au départ, des micelles sphériques en équilibre avec des cations à l'état de monomères ou des contre-ions libres. Lors de l'addition d'une solution très alcaline d'espèces silicatées (étape 1), une très faible fraction de contre-ions bromure, situés à la surface des micelles, est échangée par les ions  $\text{OH}^-$  ou les ions silicatés (étape 2). Il y a alors un abaissement du pH qui a pour effet d'initier la polymérisation des espèces silicatées. Des prépolymères de silice ayant un faible degré de polymérisation se forment alors et commencent à interagir avec les cations libres ( $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ ), selon les modèles de formation des complexes de charge opposée polyélectrolyte/tensioactif. Après abaissement du pH, les prépolymères de silice continuent à croître avec le temps (étape 3) et chaque oligomère est capable d'interagir avec un plus grand nombre de tensioactifs entraînant un effet coopératif plus efficace. Le système forme alors des agrégats micellaires hybrides tensioactif-silicate, selon le modèle proposé par Huo *et al.* (étape 4) [40]. Dans ce mécanisme, les micelles de tensioactif ne servent que de réservoir de cations et elles sont progressivement consommées au cours des interactions avec les ions silicatés. La polymérisation des complexes micelle-silice se poursuit pendant les étapes de précipitation, vieillissement, séchage et permet d'obtenir une silice mésoporeuse organisée.



**Figure 16.** Mécanisme proposé pour la formation des matériaux mésoporeux de type MCM-41. (Adapté de [37]).

*Différents types d'interaction :* La formation de la mésophase hybride dépend de la nature du tensioactif et du type d'interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique. Dans le cas des tensioactifs ioniques, cette interaction est de nature électrostatique. La charge du tensioactif (S) peut être opposée de la charge des espèces minérales (I) au pH de synthèse et les voies de synthèse  $S^+I^-$  et  $S^-I^+$  sont dites **directes** [31,55]. Deux autres voies, dites **indirectes** [40,55], permettent l'autoassemblage d'espèces inorganiques et de molécules de tensioactif de même charge en faisant intervenir des contre-ions de compensation de charge. Ainsi, la voie  $S^+XI^+$  est généralement obtenue en milieu acide en présence d'anions halogénure ( $X^- = Cl^-, Br^-$ ), alors que la voie  $S^-M^+I^-$  est obtenue en milieu basique en présence de cations alcalins ( $M^+ = Na^+, K^+$ ). Des exemples de matériaux inorganiques mésostructurés formés à partir de ces deux voies sont illustrés sur le tableau 1 [41, 42, 70].

Tensioactif	Interaction		Conditions	Exemples
<b>Ionique</b>	Directe (électrostatique)	$S^+T^-$	Basique	MCM-41 ( <i>hex</i> ), MCM-48 ( <i>cub</i> ), MCM-50( <i>lam</i> ) [31a]
		$S^-T^+$	Neutre Basique	Oxyde de Mg, Al, Fe, Pb ( <i>lam</i> ) [55] Oxyde d'étain ( <i>hex</i> ) [56] Oxyde de titane ( <i>hex</i> ) [39]
	Indirecte (électrostatique)	$S^+X^-T^+$	Acide	SBA-1 ( <i>cub</i> ), SBA-2 ( <i>hex</i> ), SBA-3 ( <i>hex</i> ) [55]
		$S^-M^+T^-$	Basique	Oxyde de zinc ( <i>lam</i> ), Alumine ( <i>lam</i> ) [40,55]
<b>Non ionique</b>				
<i>Amine primaire</i>	Liaison hydrogène	$S^0T^0$	Neutre	HMS ( <i>hex</i> ) [43,44]
<i>EO</i>		$S^0T^0$	Acide	MSU ( <i>hex</i> ) [45]
<i>Copolymère</i>		$(S^0H^+) (X^-T^+)$	Superacide	SBA-11( <i>cub</i> ) 12 ( <i>hex</i> ) [47,52]
<i>Esters de sucre</i>		$(S^0H^+) (X^-T^+)$	Superacide	SBA-15 ( <i>hex</i> ) [47,52]
		$(S^0H^+) (X^-T^+)$	Superacide	Analogues des SBA-11 [47,52]

**Tableau 1.** Illustration des différentes voies d'interaction dans les matériaux mésoporeux.

L'utilisation de tensioactifs non ioniques a montré que la mésophase hybride peut être obtenue par d'autres types d'interactions comme les liaisons hydrogène entre les espèces inorganiques et l'agent structurant organique (voie de synthèse de type  $S^0T^0$  [43-45]).

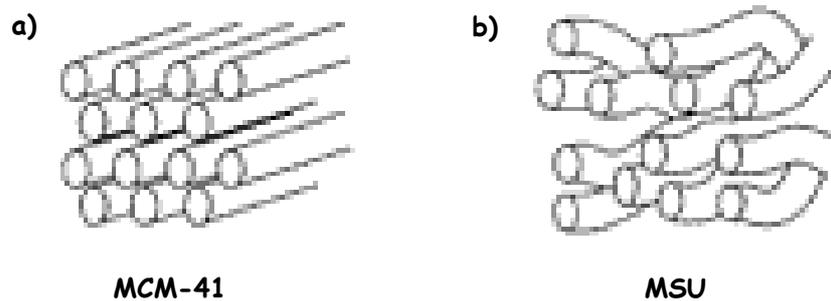
## 5. Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques, utilisés comme agents structurants pour la préparation de matériaux mésoporeux, ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche pendant ces dix dernières années. On peut diviser ces travaux en trois catégories : les études portant sur les **tensioactifs oligomériques** à chaîne courte, celles menées sur les **copolymères à bloc amphiphile** et celles portant sur les **esters de sucre**.

### a) Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs oligomériques

Dans cette famille font partie les **HMS** (Hexagonal Mesoporous Silica) qui sont des silices mésoporeuses obtenues à pH neutre à partir d'**amines primaires**  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $n = 8$  à 18) [43,44]. Les analyses réalisées par RMN  $^{14}N$  montrent que, pendant la synthèse, les

interactions entre le précurseur inorganique et le tensioactif se feraient *via* des liaisons hydrogène. Dans ces conditions, la formation du réseau mésoporeux est probablement catalysée par les fonctions amine du tensioactif qui sont de très bons catalyseurs nucléophiles pour l'hydrolyse et la condensation des alkoxydes de silice. Des silices mésoporeuses, nommées **MSU** (Michigan State University) [45, 46], ont aussi été obtenues à partir de **tensioactifs éthoxylés** dans des conditions acides [47]. L'organisation des pores dans les matériaux de la famille MSU n'est pas bien définie (structure vermiforme) comparé aux MCM-41 (fig. 17).



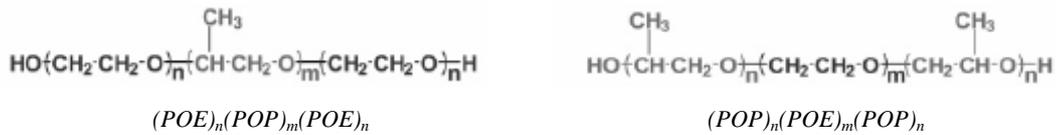
**Figure 17.** Représentation schématique des silices mésoporeuses des familles a) MCM-41 (structure hexagonale) et b) MSU (structure vermiforme).

Cependant, des diamètres uniformes, allant de 2 à 5,8 nm, ont été obtenus en variant la taille et la structure du tensioactif. Le diamètre peut être contrôlé soit par la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif, soit par ajout d'agent gonflant (comme le mésitylène) [46, 48, 49]. Dans des conditions superacides, des structures cubiques de symétrie Pm3m (SBA-11) ont été obtenues à partir du C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>, tandis que des structures hexagonales de symétrie P6<sub>3</sub>/mmc (SBA-12) ont été obtenues à partir du tensioactif C<sub>18</sub>EO<sub>10</sub>. Les tensioactifs à courte chaîne éthoxylée (C<sub>16</sub>EO<sub>2</sub> et C<sub>12</sub>EO<sub>4</sub>) ont, en revanche, montré la tendance à former des structures lamellaires ou éponges [47].

#### b) Copolymères à Blocs Amphiphiles (CBAs)

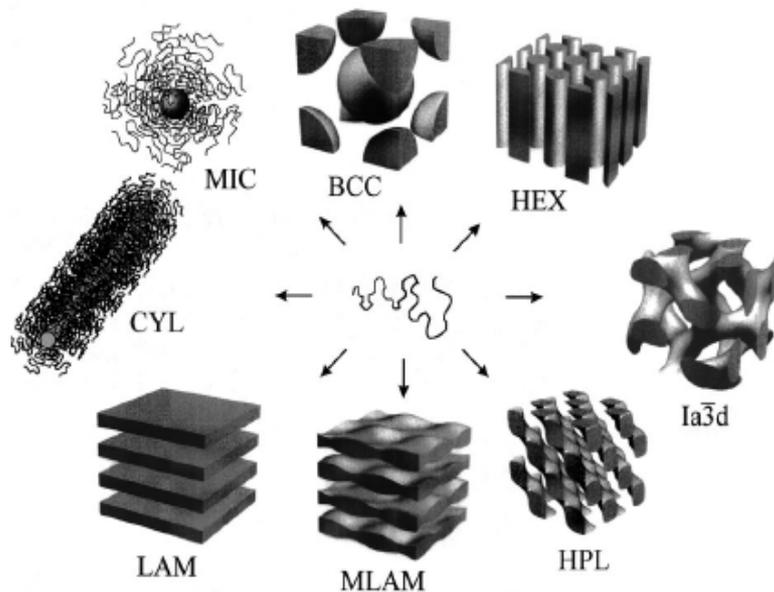
Les **copolymères à blocs amphiphiles** (CBAs) représentent une autre classe de polymères fonctionnels. Ils sont généralement constitués de deux à trois blocs de type AB et ABA, respectivement où A est la partie hydrophile et B la partie hydrophobe du polymère. Les CBAs les plus couramment utilisés, PS-PAA, PS-PVP, POE-POP-POE et POP-POE-POP sont basés sur le polystyrène (PS), l'acide polyacrylique (PAA), le polyvinylpyridine (PVP),

le poly(oxyde d'éthylène) (POE) et le poly(oxyde de propylène) (POP). La structure des deux derniers copolymères est rappelée ci-dessous.



**Figure 18.** Représentation des molécules de  $(\text{POE})_n(\text{POP})_m(\text{POE})_n$  et de  $(\text{POP})_n(\text{POE})_m(\text{POP})_n$

Tout comme les tensioactifs oligomériques, les CBAs s'autoorganisent pour former des structures de morphologies différentes. Les systèmes polymères organisés (SPOs) les plus communs, sont présentés sur la figure 19 [51].

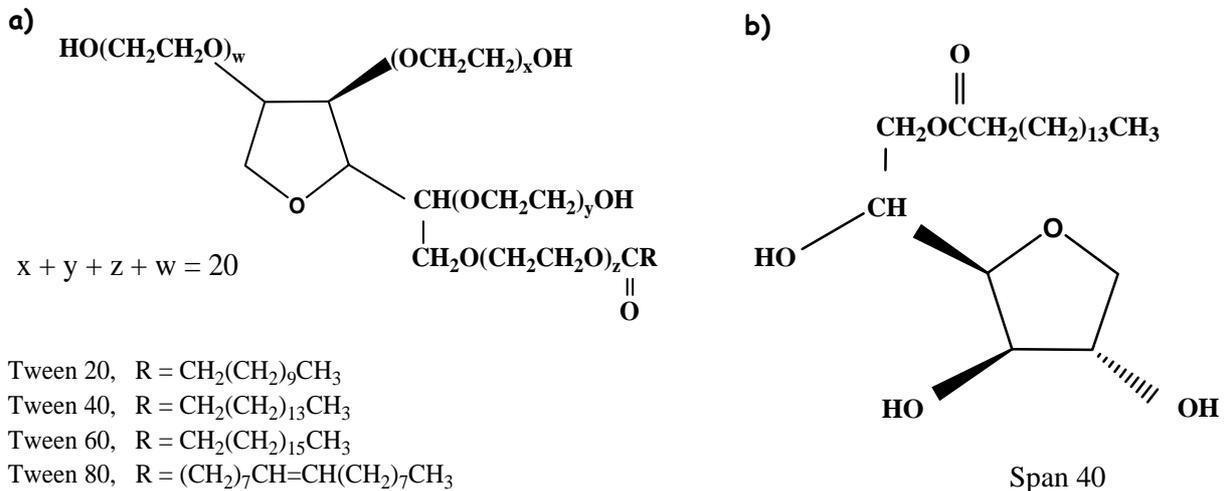


**Figure 19.** Principales morphologies des CBAs : micelle sphérique (MIC), cylindrique (CYL), structure lamellaire (LAM), lamellaire modulée (MLAM), couches perforées hexagonalement (HPL), gyroïde ( $Ia\bar{3}d$ ), cylindres ordonnés hexagonalement (HEX) et structure cubique centrée (BCC). (D'après [51]).

Ces systèmes ont été utilisés pour la préparation des matériaux mésoporeux et une nouvelle voie de synthèse, réalisée en milieu superacide, a été introduite [50,51]. Cette approche, basée sur une interaction de type liaisons hydrogène à double couche ( $\text{S}^0\text{H}^+$ ) ( $\text{X}\text{T}^+$ ) a permis d'élargir davantage la taille des pores [52]. Les matériaux ainsi préparés présentent des tailles de pores allant jusqu'à 300 Å par ajout de TMB (triméthylbenzène) comme agent gonflant et des parois épaisses de 3 à 7 nm. Une particularité de ces matériaux est leur tendance à développer des micropores dans la paroi mésoporeuse [53].

c) Les esters de sucre

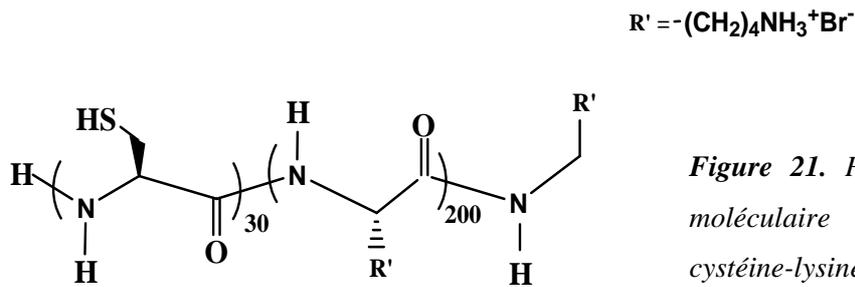
Les études réalisées sur les **esters de sucre** ont porté majoritairement sur les esters de sorbitane polyéthoxylés (appellation commerciale Tweens 20, 40, 60, 80) ou non (Span 40) [47]. La figure ci-dessous présente la formule chimique de ces molécules.



**Figure 20.** Représentation de la structure moléculaire des Tweens (a) et du Span 40 (b). (D'après [47]).

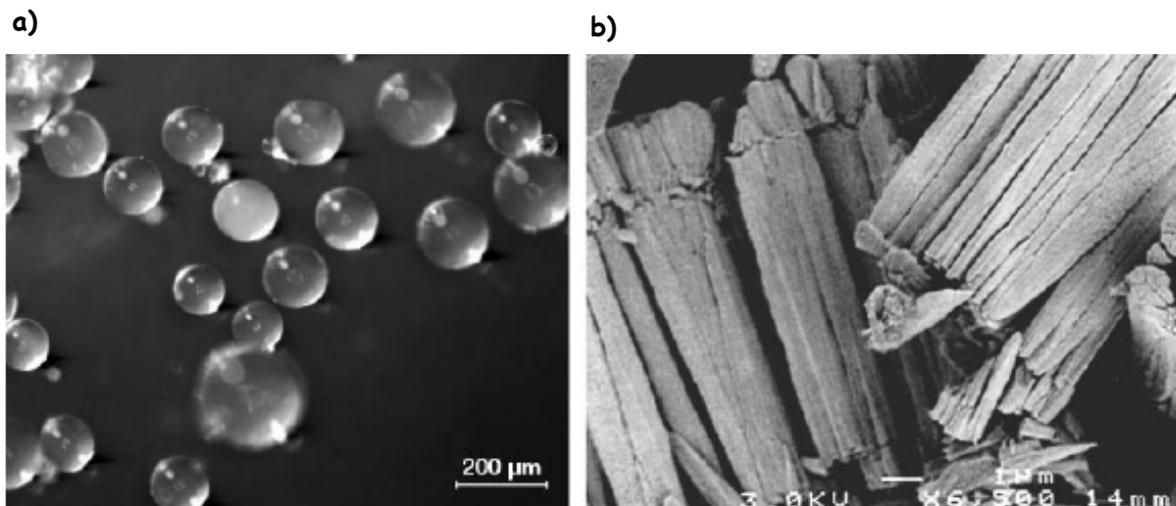
Les résultats essentiels de ces travaux montrent que les matériaux préparés à partir des Tweens présentent des structures cubiques et ceci, quelle que soit la longueur de la chaîne éthoxylée. L'utilisation du Span 40 a, en revanche, conduit uniquement à des structures lamellaires. L'absence des chaînes éthoxylées dans la structure de cette molécule semble affaiblir les interactions entre le tensioactif et la silice cationique conduisant à des agrégats à faible courbure. Ce résultat a démontré l'importance des interactions tensioactif/silice sur la structure des matériaux obtenus.

Pour finir, on notera le travail très important effectué ces dernières années sur un grand nombre de nouveaux polymères originaux à base d'acides nucléique, d'acides aminés et de sucres. L'utilisation des **polypeptides de synthèse** qui s'autoassemblent en agrégats, a ainsi été initiée par Morse *et al.* [54]. Après avoir étudié le rôle de la silicatéine, protéine qui intervient dans la biosilicification de l'éponge marine *Tethya aurantia*, ces chercheurs ont synthétisé des copolypeptides à blocs d'acides aminés cystéine-lysine, capables de mimer les propriétés de la silicatéine. La structure chimique de cette molécule est présentée ci-dessous.



**Figure 21.** Présentation de la structure moléculaire du copolypeptide à blocs cystéine-lysine. (D'après [54]).

Ces copolypeptides s'autoassemblent en agrégats structurés qui hydrolysent le tétraéthoxysilane alors que, simultanément, ils dirigent la formation de silices à morphologies ordonnées. Il a été trouvé que l'oxydation des groupements sulphydryle de la cystéine, connu pour affecter l'assemblage des copolypeptides à blocs, permet de produire des morphologies diverses. Des sphères dures de silice (fig. 22a) et des colonnes bien définies (fig. 22b) ont ainsi été obtenues en utilisant respectivement les formes totalement réduites et oxydées de ces copolymères. Ce résultat illustre l'importance de l'architecture des copolypeptides à blocs autoassemblés sur la morphologie des silices formées.



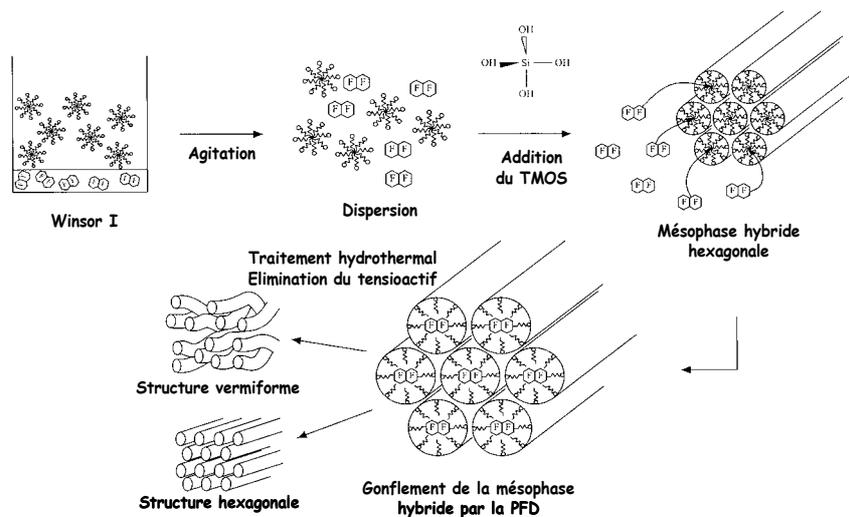
**Figure 22.** Cliché pris par microscopie optique des sphères de silice obtenues sous azote (forme réduite) (a) et cliché pris par microscopie électronique à balayage de colonnes de silice obtenus sous atmosphère (forme oxydée) (b). (D'après [54]).

## 6. Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs fluorés

Comme nous l'avons souligné dans la première partie de ce chapitre, les tensioactifs fluorés constituent une classe d'amphiphiles, différente de celle des tensioactifs hydrogénés, en raison de leurs propriétés spécifiques [14,15,19,20]. Ces tensioactifs ont été étudiés du

point de vue fondamental, en termes de propriétés physico-chimiques et émulsifiantes mais ils ont été peu exploités dans le domaine des matériaux mésoporeux. Dans ce cadre, l'intérêt porté sur ces tensioactifs vient de leur grande stabilité thermique comparée à celle des tensioactifs hydrogénés. En effet, cette propriété devrait permettre d'effectuer le traitement hydrothermal à plus haute température, conduisant à une meilleure condensation de la silice et par suite à un matériau ayant une meilleure stabilité hydrothermale.

Les premiers matériaux mésoporeux préparés à partir d'un tensioactif fluoré ont été obtenus au laboratoire à l'aide d'un tensioactif non ionique,  $C_8^F F_{17} C_2 H_4 (EO)_9$ , fourni par DuPont [57a]. Les analyses structurales et texturales montrent que ces matériaux présentent un plus haut degré de structuration comparés à ceux préparés à partir de l'homologue hydrogéné qui est le  $C_{16} H_{33} (EO)_{10}$  en prenant en compte la différence d'hydrophobie des chaînes hydrogénées et fluorées ( $1CF_2 = 1,7 CH_2$ ). La perfluorodécane ( $C_{10} F_{18}$ ) a été utilisée avec ce système pour moduler la taille des pores [57b]. Le diagramme ternaire du système  $R_8^F (EO)_9 / \text{eau} / C_{10} F_{18}$ , établi à 20°C, montre que la perfluorodécane se solubilise en faible quantité (~ 1%) dans les micelles de tensioactif. Elle permet, en revanche, d'augmenter de façon significative la taille des pores (de 4,6 à 6,7 nm) lorsque le rapport molaire  $C_{10} F_{18} / R_8^F (EO)_9$  varie de 0 à 1,255. Pour expliquer cette expansion du diamètre des pores, un **mécanisme de gonflement de la mésophase hybride** a été proposé (fig. 23). Dans ce cas, l'augmentation de la taille des pores se fait grâce à la solubilisation de la perfluorodécane dans la mésophase hybride et non dans les micelles, comme ce qui est généralement admis.



**Figure 23.** Schéma du mécanisme proposé pour de gonflement des pores par solubilisation de la perfluorodécane dans la mésophase hybride. (D'après [57 b]).

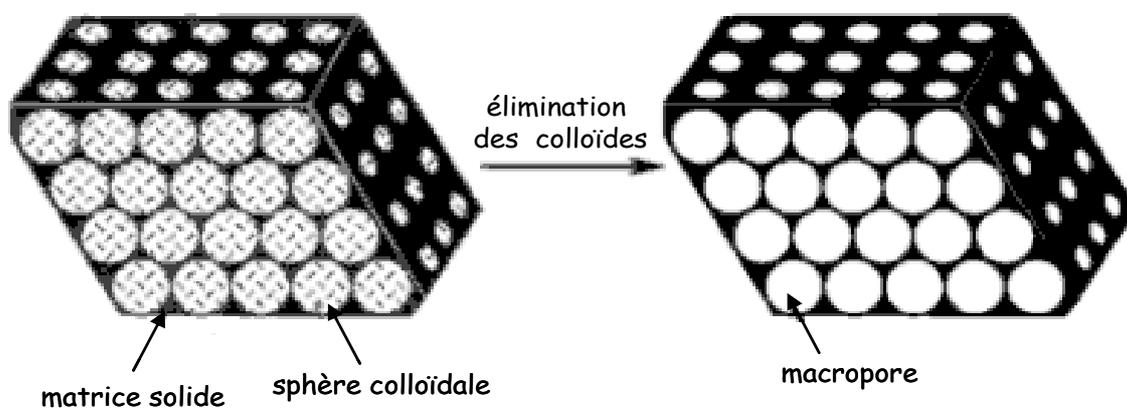
Kunieda *et al.* [58] ont également préparé par la suite des matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs fluorés non ioniques de type  $C_8F_{17}SO_2(C_3H_7)N(C_2H_4O)_nH$  (tensioactifs fournis par Mitsubishi en Japon mais non en Europe). En faisant varier la longueur de la chaîne éthoxylée ( $n = 6, 10, 20$ ), les auteurs ont suivi le degré de structuration des matériaux en fonction du pH et de la concentration en tensioactif. Les résultats montrent qu'il existe une longueur optimale de la chaîne hydrophile ( $n=10$ ) pour laquelle des structures hexagonales sont formées. Pour des valeurs inférieures ou supérieures à 10, seules des structures vermiformes sont obtenues. Par ailleurs, les résultats montrent que cette famille de tensioactifs fluorés non ioniques est appropriée pour la préparation de matériaux mésostructurés avec des tailles de pores relativement faibles (entre 3,3 et 3,5 nm) et des parois épaisses (supérieures à 2 nm). Les études réalisées par Xiao *et al.*, avec des tensioactifs fluorés non ioniques de formule  $C_5^F F_{11} C_2 H_4 (EO)_{10}$  [59a] et  $C_6^F F_{13} C_2 H_4 (EO)_{14}$  [59b], montrent qu'il est possible d'obtenir des matériaux avec à la fois, des pores de petit diamètre (1,6–4,0 nm) et des parois épaisses (2,5-2,9 nm). L'addition du 1,3,5-triméthylbénzène s'est révélé augmenter le degré de structuration du matériau mais sans qu'il y ait d'expansion de la taille des pores. D'une autre façon, Rankin *et al.* [60] ont préparé des silices mésostructurées à partir de tensioactifs fluorés ioniques de composés cationiques de type chlorure d'octyl pyridinium. Les auteurs obtiennent des matériaux avec des diamètres de pores compris entre 2 et 2,6 nm. Enfin, Antonietti *et al.* [61] ont utilisé des mélanges de tensioactifs fluorés/hydrogénés. L'idée développée part du fait que ces deux types de tensioactifs ne se mélangent pas et forment deux types de micelles. Ainsi, la condensation de la silice peut avoir lieu sur ces deux types de templates en donnant lieu à des matériaux mésoporeux avec une distribution bimodale de la taille des pores.

## 7. Porosité à plusieurs échelles

Depuis quelques années, le développement des matériaux ayant une porosité à différentes échelles connaît un essor croissant. L'intérêt de synthétiser de tels composés vient des propriétés particulières qu'ils offrent et notamment leur capacité à améliorer les régimes diffusionnels. En effet, la présence de macropores permet un accès plus facile aux sites actifs et améliore l'efficacité des processus de diffusion et de transport. Les micro- et mésopores apportent une sélectivité en taille et en forme pour des petites molécules et permettent de développer une très grande surface spécifique. Les applications les plus évidentes de ces

matériaux concernent les domaines de la catalyse, des capteurs et des procédés de séparation et des adsorbants.

Des billes de polystyrène (PS) ont été utilisées comme empreinte pour la structuration de matériaux macroporeux. Sédimentées à partir d'une solution colloïdale aqueuse, puis séchées, ces billes forment des empilements réguliers de sphères connues aussi sous le nom de **cristaux colloïdaux** [62]. Lorsqu'ils sont imprégnés par une solution de précurseur, la matrice hybride se forme dans la zone interstitielle. Les sphères de PS sont enfin éliminées par calcination, ce qui permet de récupérer un réseau poreux tridimensionnel organisé dont la taille des macropores est similaire à la taille des billes de PS.



**Figure 24.** Formation du réseau macroporeux à partir de sphères colloïdales.

D'autres systèmes reposant sur l'utilisation d'émulsions directes (gouttelettes d'huile dans une phase aqueuse) [32], de gel de polymère [63], de vésicules [64] et de mousses [65] ont été développés pour générer ce réseau de macropores. Dans la classe des matériaux préparés à partir d'émulsions, font partie les MCF (Mesocellular Silica Foams) qui ont été découverts lors de la préparation des SBA-15 avec le Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>) en présence du 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène) [66]. Utilisé comme agent gonflant dans le but d'élargir la taille des mésopores, le mésitylène a conduit à la formation de matériaux constitués de macropores sphériques (22-42 nm en diamètre) interconnectés par des « fenêtres » d'environ 10 nm. De façon générale, ces matériaux, présentant des diamètres de pores supérieurs à 30 nm, ont souvent des surfaces spécifiques très faibles (environ 150 m<sup>2</sup>/g). La préparation de matériaux à deux, voire trois échelles de porosité différentes, a alors été développée dans le but d'augmenter les surfaces spécifiques. Ainsi, Danumah *et al.* [67] ont synthétisé des matériaux macroporeux avec des parois mésoporeuses à structure cubique (MCM-48) et des surfaces spécifiques élevées (en raison de la présence de mésopores), mais

sans interconnexion entre les macropores. En vue d'applications optoélectroniques, Stucky *et al.* [68] ont réussi à obtenir un matériau ayant trois échelles de porosité (macro-méso-micro) dans un film de silice. Tiddy *et al.* [69] ont utilisé des sphères de latex pour produire une macroporosité à interconnexions tridimensionnelles (fenêtres d'environ 10 nm), les molécules de polymère à l'état monomérique produisant des micropores (d'environ 1 nm). Ces structures hiérarchisées sont obtenues par combinaison d'un processus mettant en jeu des macroempreintes (billes de polystyrène, gouttelettes d'émulsion) d'une part, et des phénomènes d'autoassemblage, associant des espèces de la phase inorganique et des tensioactifs d'autre part. Toutefois, bien que diverses architectures hiérarchisées aient été jusqu'à ce jour obtenues, les systèmes à base de tensioactifs fluorés n'ont pas encore été utilisés pour préparer de tels composés.



## Chapitre 2

### Partie expérimentale

#### I. Produits utilisés

##### 1. Tensioactif

La préparation d'un matériau mésoporeux structuré nécessite l'utilisation d'un agent structurant. Dans notre cas, l'agent structurant est un tensioactif fluoré non ionique dont la formule chimique est  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$  (noté  $R_7^F(EO)_8$ ). Ce tensioactif nous a été fourni par la société DuPont. Constitué d'une chaîne aliphatique fluoré (7 motifs  $-CF_2$ ), la partie hydrophobe est liée à la tête polaire éthoxylée (8 motifs  $-O-CH_2-CH_2$ ) via un « espaceur » à deux motifs  $-CH_2$ . Soulignons ici que, comme dans beaucoup de tensioactifs commerciaux, les chaînes hydrophiles et hydrophobes ne sont pas exactement définies. Le nombre de motifs oxyéthyléniques suit un profil gaussien et le nombre de carbones fluorés correspond à la moyenne de plusieurs chaînes de longueur différente. Ainsi, les indices dans la formule correspondent à une **valeur moyenne**. Le tensioactif nous a été fourni sous forme de **deux lots** dont les diagrammes de phase seront présentés séparément dans le chapitre 3. Le tableau 1 résume ses principales caractéristiques physico-chimiques.

Masse moléculaire (g/mol)	Densité ( $gcm^{-3}$ , 25°C)	Tension superficielle ( $mN m^{-1}$ )	Point d'ébullition	Couleur
747	1,36	19	200°C à 760 mm Hg	Brun/Ambre

**Tableau 1.** Quelques caractéristiques physico-chimiques du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  (notice DuPont)

## 2. Fluorocarbures

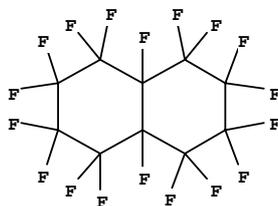
Les fluorocarbures sont des molécules organiques à base de fluor et de carbone. Parmi les principales fonctions remplies par ces molécules, on peut souligner leur capacité à solubiliser des quantités importantes de gaz respiratoires comme O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> [71]. Leur biocompatibilité, leur inertie chimique et leur stabilité thermique en font de très bons candidats pour le transport d'oxygène dans le sang [72, 73]. Les fluorocarbures ont un caractère lipophile marqué et ainsi ils ne sont pas stabilisés par des tensioactifs hydrogénés. En revanche, les tensioactifs comportant une chaîne fluorée permettent la formation de microémulsions [19, 27] ou d'émulsions concentrées très stables [14]. Dans notre étude, les différents fluorocarbures ont été utilisés comme additifs pour modifier le comportement de phase du tensioactif dans l'eau, pour l'expansion de la taille des pores des matériaux mésoporeux, ainsi que pour la formulation d'émulsions utilisées comme macroempreintes pour la préparation de matériaux à porosité hiérarchisée.

- *Le perfluorooctane*

Le perfluorooctane (noté PFO, Aldrich), de formule C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, est une molécule linéaire caractérisée par une valeur élevée de sa pression de vapeur saturante, qui rend la molécule volatile.

- *La perfluorodécaline*

La perfluorodécaline (notée PFD, Aldrich), de formule moléculaire C<sub>10</sub>F<sub>18</sub>, présente une structure à deux cycles. Le produit est constitué d'un mélange d'isomères cis et trans de composition 45/55 [74].



Comme la majorité des fluorocarbures, la perfluorodécaline a une densité élevée de 1,95 g cm<sup>-3</sup> mesurée à 20°C, pratiquement le double de celle de l'eau.

- *Le bis (F-alkyl) éthène*

Le bis (F-alkyl) éthène (de formule C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH=CHC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> et noté C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub>, Aldrich) est une molécule linéaire portant une insaturation CH=CH au milieu de chaîne. Il a été montré que la

présence de l'insaturation augmente le caractère lipophile de la molécule plus que la présence d'un groupe  $\text{CF}_3$ , mais cette augmentation est plus faible, comparée à la présence d'un atome de brome [75b].

- *Le perfluooctylbromure*

Le perfluooctylbromure (noté PFOBr, Aldrich), de formule moléculaire  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$ , est une molécule linéaire contenant un atome de brome en position terminale. Du fait de sa polarisabilité élevée, l'atome de brome apporte à la molécule un caractère plus lipophile comparé aux autres fluorocarbures [76, 77].

L'étude des caractéristiques physico-chimiques des fluorocarbures a fait l'objet de plusieurs travaux. L'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer le degré de lipophobie d'un fluorocarbure est celle de la mesure de la température critique dans l'hexane ( $\text{CST}_{\text{hex}}$  pour Critical Solution Temperature) [78]. Il s'agit d'une méthode qui consiste à mesurer la température à laquelle des quantités égales de fluorocarbure et d'hexane forment une phase homogène. De façon générale, le fluorocarbure est d'autant plus lipophile que sa  $\text{CST}_{\text{hex}}$  est plus haute. Dans le cas du PFOBr, cette valeur est très basse ( $-24^\circ\text{C}$ ) et une autre échelle, basée sur l'utilisation de n-bromoalkanes comme solvant, a été proposée par Le *et al.* [75]. Cette étude a été réalisée sur un grand nombre de fluorocarbures et pour les quatre fluorocarbures que nous utilisons, les valeurs de  $\text{CST}_{\text{Brhex}}$  ainsi que quelques propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 2.

Fluorocarbure	Formule moléculaire	$M_w$ (g/mol)	$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ , $20^\circ\text{C}$ )*	$P_{\text{vapeur saturante}}$ (torr) *	$\text{CST}_{\text{BrHex}}$ ( $^\circ\text{C}$ )[75b]
PFO	$\text{C}_8\text{F}_{18}$	438	1,78	38,8	158,1
PFD	$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$	462	1,95	6,8	123,1
$\text{C}_4=\text{C}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_{18}$	464	1,62	5,1	116,6
PFOBr	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	499	1,94	6,5	68,1

**Tableau 2.** Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des quatre fluorocarbures utilisés.

Parmi ces fluorocarbures, les trois derniers ont connu un développement pharmaceutique [79]. Ils n'ont, à notre connaissance, pas été utilisés dans le domaine des matériaux mésoporeux.

## II. Détermination des diagrammes de phase

Le diagramme de phase binaire du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau a été établi en fonction de la température et de la composition du système. Les échantillons, de masse totale d'environ 0,2 g, ont été préparés dans des petites fioles fermées hermétiquement de façon à couvrir l'ensemble des compositions  $R_7^F(EO)_8$ /eau. Ils ont été homogénéisés à l'aide d'un vortex et d'une centrifugeuse (si nécessaire). Pour les diagrammes ternaires, les mélanges  $R_7^F(EO)_8$ /eau ont été tout d'abord préparés, puis le fluorocarbure a été introduit par ajouts successifs.

Les échantillons ainsi préparés ont été ensuite placés dans un bain thermostaté pendant 2-3 heures, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (temps variable en fonction de la viscosité des échantillons). L'examen de chaque échantillon consiste à noter le nombre des phases présentes, leurs propriétés optiques et leur viscosité. Les solutions micellaires et les microémulsions ont été caractérisées par observation visuelle. Les phases cristal liquide ont été identifiées par microscopie en lumière polarisée grâce à leur texture caractéristique. La diffraction des rayons X aux petits angles a été utilisée pour délimiter précisément les domaines d'existence des différentes phases, en examinant l'évolution de la distance de Bragg. Qu'il s'agisse de la phase hexagonale ou de la phase lamellaire, cette distance augmente avec l'incorporation d'eau et de fluorocarbure. Au-delà d'une certaine quantité d'eau ou de fluorocarbure, elle ne croît plus et la limite de gonflement de la phase est atteinte. Cette valeur détermine la limite d'existence de la phase cristal liquide sur le diagramme.

Pour étudier la solubilisation de fluorocarbures dans les systèmes eau/ $R_7^F(EO)_8$ , on a utilisé la méthode de Shinoda, décrite au chapitre 1. Les échantillons ont été préparés pour des rapports différents eau/tensioactif (R) de façon à couvrir le domaine d'existence de la solution micellaire. Pour chaque échantillon on examine, en fonction de la température (de 10 à 90°C), l'effet de l'incorporation de l'huile fluorée. Les températures auxquelles correspond la formation d'une ou plusieurs phases sont notées sur le diagramme. L'aspect des échantillons est observé à l'œil et éventuellement en lumière polarisée. La courbe de solubilisation (ensemble des points pour lesquels la solution devient transparente) est établie en réalisant plusieurs cycles de montée et de descente en température. La courbe de point de trouble (ensemble des points au-delà desquels il y a une séparation de phase) est établie de la même façon. Il est à noter que cette dernière courbe est plus facile à établir car, les échantillons s'équilibrant rapidement, le trouble apparaît quasi instantanément.

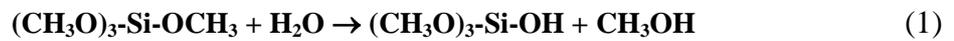
A partir de ces diagrammes pseudobinaires, obtenus pour chaque échantillon à R donné, il est possible de tracer les diagrammes ternaires en fonction de la température.

### III. Préparation des matériaux poreux

#### 1. Source de silice

La source de silice que nous avons utilisé est le tétraméthoxysilane (noté TMOS) de formule  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ . La formation du réseau de silice fait intervenir deux réactions consécutives [80] :

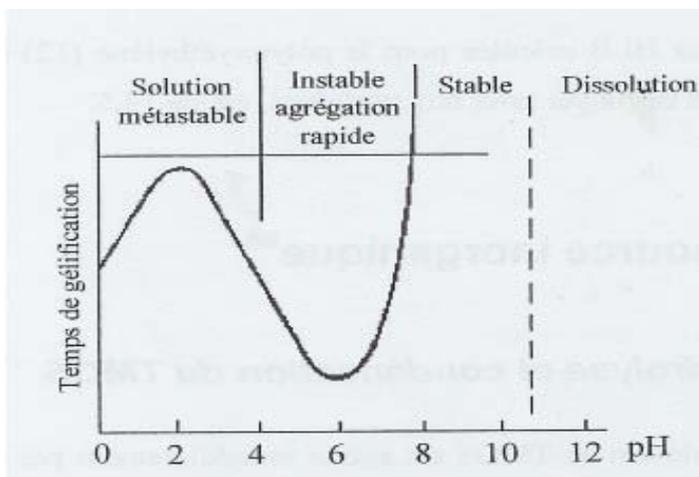
Une réaction d'initiation, l'**hydrolyse**, qui conduit à la formation de groupements hydroxyles Si-OH :



Une réaction de propagation, la **condensation**, qui conduit à la formation d'oxygène pontant.



La formation d'un gel peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Pour accélérer les réactions, il est possible de faire varier le pH de l'eau, la réaction de condensation des silicates impliquant des mécanismes avec une dépendance forte du pH [80]. C'est pourquoi des catalyseurs à caractère acide ou basique sont souvent utilisés dans les réactions sol-gel. La figure 1 montre la dépendance du temps de gélification en fonction du pH (rappelons ici que le temps de gélification est proportionnel à l'inverse du taux de condensation).

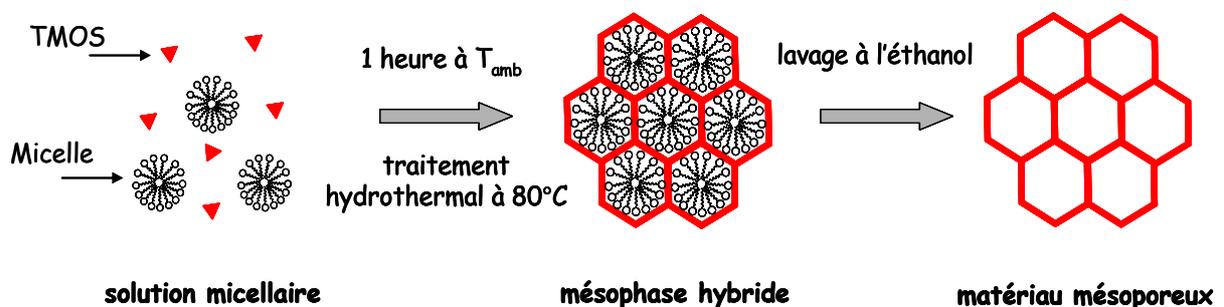


*Figure 1. Dépendance du temps de gélification en fonction du pH de la silice en solution. (Adapté de [80]).*

La vitesse de gélification est proportionnelle à la concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans une gamme de pH de 2 à 7 et à celle en ions  $\text{H}^+$  en dessous de pH 2. Ce dernier pH correspond au **point isoélectrique** de la silice où les espèces ne portent pas de charge. La courbe présente un minimum à pH 6 où la gélification se fait rapidement et les réactions conduisent à la formation de gels de silice hydratés amorphes  $[\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ . En revanche, à pH 2, elle présente un maximum, la gélification s'y faisant lentement. Il s'ensuit qu'à des valeurs de pH faibles (aux alentours de pH 2) la polymérisation peut être suivie de manière progressive et l'on peut envisager une hydrolyse complète du précurseur inorganique silicé.

## 2. Mode opératoire

La préparation des matériaux est réalisée à partir d'une solution micellaire de tensioactif dans l'eau en présence d'une source de silice (TMOS). Après addition du tensioactif dans l'eau, la solution est maintenue sous agitation permanente à 300 rpm, le temps nécessaire pour la solubilisation de celui-ci. Le pH de la solution est fixé à 2 (pour la raison expliquée ci-dessus) en utilisant de l'acide sulfurique (98%). Typiquement, la quantité totale de solution préparée est de 10 g. Le TMOS est ensuite ajoutée goutte à goutte pour atteindre finalement un rapport molaire  $R_7^f(\text{EO})_8/\text{TMOS}$  à 0,5. Le mélange est maintenu sous agitation permanente pendant 1 heure à 300 rpm, puis il est récupéré et mis dans un autoclave (de 20 ml). Celui-ci est placé dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pour subir un traitement hydrothermal pendant une durée de 24 heures. Le matériau contenant le tensioactif est récupéré et porté dans un Soxhlet à l'aide d'une cartouche en cellulose. Le tensioactif est éliminé par extraction à l'éthanol en effectuant deux lavages pendant 48 heures.



**Figure 2.** Schéma résumé du mode de préparation d'un matériau mésoporeux de structure hexagonale.

Les poudres récupérées sont séchées à la température ambiante, puis leurs caractéristiques (structure, texture et morphologie) sont déterminées par les différentes techniques décrites ci-après. La **structure** concerne l'arrangement géométrique des pores et est déterminée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission. La **texture** est déterminée par la surface spécifique et la distribution de taille des pores. L'aspect macroscopique du matériau est défini par le terme de **morphologie**.

#### IV. Techniques de caractérisation

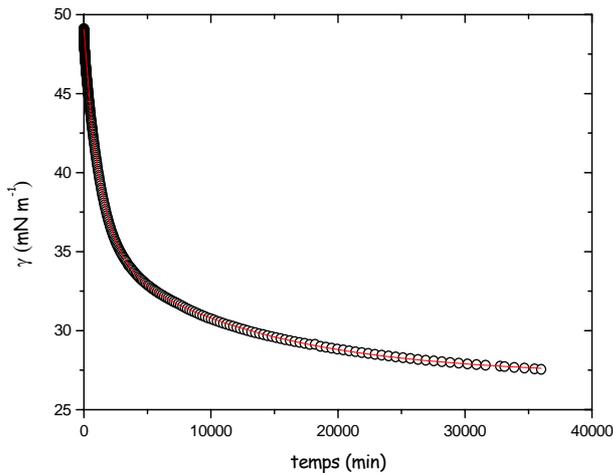
##### 1. Détermination de la CMC

###### a) Mesures de tension superficielle : lame de Wilhelmy

Le tensiomètre Krüss (modèle K 100), dont nous disposons au laboratoire, permet de mesurer la tension de surface (gaz/liquide) ou interfaciale (liquide/liquide) à l'aide d'une lame permettant le mouillage du liquide étudié (lame de Wilhelmy). Dans le cas de nos expériences, nous avons mesuré la **tension superficielle**  $\gamma$ . Le principe de la mesure est le suivant : une lame en platine est suspendue à une balance de précision qui permet de mesurer la force  $F$  qui s'exerce sur cette lame. Cette force est liée à la tension superficielle par l'équation :  $\gamma = F / L \cos \theta$  où  $L$  est le périmètre de mouillage de la lame et  $\theta$  est l'angle de contact. En platine rugueux, la lame assure un mouillage parfait des liquides sur sa surface et l'angle de contact  $\theta$  est considéré égal à  $0^\circ$ , ce qui signifie que le terme  $\cos \theta$  est pratiquement égal à 1. Il suffit alors de connaître le périmètre  $L$  de la surface de la lame au contact avec l'eau et la force mesurée par la balance pour pouvoir déterminer  $\gamma$ .

###### b) Mesure de la CMC du $R_7^F(EO)_8$

Tout d'abord, une solution mère à  $10^{-2}$  mol/L est préparée en solubilisant le tensioactif dans 50 mL d'eau bidistillée. Différentes solutions diluées sont ensuite préparées en partant toujours de la même solution mère, afin de minimiser les erreurs expérimentales. La mesure de la tension superficielle de chaque solution est suivie au cours du temps et elle est arrêtée lorsque  $\gamma$  n'évolue plus ou peu avec le temps. Le temps de mesure dépend de la concentration de la solution. Typiquement, pour une solution à  $10^{-6}$  mol/L (la plus diluée), il est d'environ 10 heures et de 2 heures pour la solution à  $10^{-2}$  mol/L (la plus concentrée). La courbe  $\gamma = f(\text{temps})$  a l'allure d'une décroissance exponentielle que l'on peut ajuster selon une équation de troisième ordre (fig. 3).



**Figure 3.** Représentation graphique de l'évolution de la tension superficielle  $\gamma$  en fonction du temps. La valeur de  $\gamma$  retenue est déduite à partir de l'équation de la courbe.

Le coefficient relevé au temps infini à partir de l'équation de la courbe correspond à la valeur de la tension superficielle  $\gamma$  retenue pour tracer la courbe de variation de  $\gamma$  en fonction de la concentration en tensioactif.

## 2. Microscopie optique en lumière polarisée

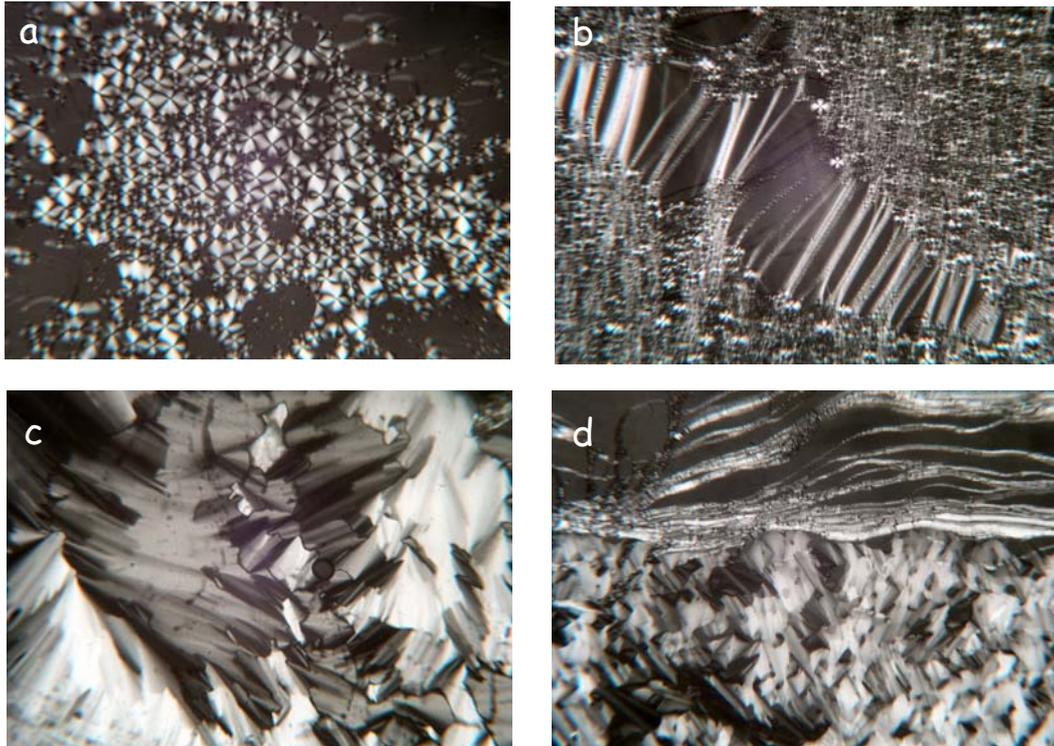
### a) Principe

La microscopie en lumière polarisée est une technique d'analyse largement utilisée pour l'identification des phases lyotropes. Muni d'un polariseur et d'un analyseur, le microscope permet de distinguer les différentes phases cristal liquide par leurs **textures caractéristiques biréfringentes**. Cette biréfringence des cristaux liquides vient de leur structure anisotrope qui possède un ou deux axes d'orientation privilégiée dans l'espace. Du fait de cette biréfringence, le cristal ne transmet pas de la même façon les rayons lumineux selon leur polarisation. Ainsi, lorsqu'un rayon lumineux traverse l'échantillon, il sera divisé en deux composantes appelées ordinaires et extraordinaires. Lorsque l'analyseur, placé à la sortie de l'échantillon, est orienté perpendiculairement au polariseur, ces deux composantes sont réunies et l'image obtenue est la conséquence des interférences entre ces deux rayons.

Puisque les cristaux liquides sont à la fois fluides et ordonnés, les défauts de structure s'y déplacent facilement. Lorsqu'ils atteignent leur position d'équilibre, leurs distributions régulières présentent des périodicités à l'échelle du micromètre ou de plusieurs dizaines de micromètres qui sont bien visibles au microscope. Ces **défauts** des cristaux liquides constituent leur **texture** observée au microscope en lumière polarisée.

### b) Textures caractéristiques des phases lyotropes

Chaque phase cristal liquide est identifiée grâce à sa texture qui lui est propre. Ainsi, les phases lamellaires sont caractérisées par des trèfles ressemblant à des croix de Malte (fig. 4a) ou par des stries huileuses (fig. 4b,d), les phases hexagonales sont caractérisées par des textures dites angulaires où des zones de stries de directions différentes constituent une image assimilable à des glaciers (fig. 4c,d), tandis que les phases cubiques, en raison de leur structure isotrope, ne présentent pas de texture.



**Figure 4.** Textures caractéristiques des phases lamellaire et hexagonale en microscopie optique en lumière polarisée. (a) Phase  $L_{\alpha}$ , texture en « croix de Malte » ; (b) Phase  $L_{\alpha}$ , stries huileuses et « croix de Malte » ; (c) Phase  $H_1$ , texture angulaire ; (d) Phase  $H_1$  en coexistence avec une phase  $L_{\alpha}$ .

### 3. Diffraction des rayons X aux petits angles

Les phases cristal liquide lyotropes comportent une organisation périodique à longue distance. La diffraction des rayons X aux petits angles est une technique de choix utilisée pour la caractérisation de ces phases. Contrairement à la microscopie optique en lumière polarisée (technique qualitative), la diffraction des rayons X donne des informations quantitatives sur les mésophases. Elle permet de déterminer non seulement le type d'organisation, mais aussi

les distances de répétition. Les pics de diffraction suivent la **loi de Bragg** qui est donnée par la relation:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$d$  : la distance de répétition

$\theta$  : demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident – faisceau diffracté)

$n$  : ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  du cuivre (1,54 Å)

Les deux structures que nous allons caractériser dans ce travail sont la phase lamellaire et la phase hexagonale directe.

#### a) Le montage au laboratoire

Comme tout montage de rayons X, le montage disponible au laboratoire est constitué de quatre éléments principaux :

Un **tube** dont le corps est en acier qui est la **source des rayons X**. Les photons X sont produits par bombardement d'un faisceau électronique sur une cible métallique de cuivre. Seules les raies  $K_\alpha$ , de longueur d'onde 1,54 Å, produites par désactivation des atomes de cuivre sont utiles. Les autres raies ( $K_\beta$ ) beaucoup moins intenses sont absorbées par un filtre de nickel. On obtient alors un rayonnement monochromatique.

- Un **système de collimation** : Le rayonnement émis au maximum de sa puissance sous une incidence voisine de  $6^\circ$  est fortement divergent et le système de collimation est indispensable. Un premier jeu de fentes verticales et horizontales collimate grossièrement le faisceau en sortie du tube. Puis, un miroir constitué d'une lame de silice recouverte d'une fine pellicule d'or réfléchit les rayons X sous un angle d'incidence très faible et permet de focaliser le faisceau en jouant sur sa courbure. Un deuxième jeu de fentes horizontales et verticales collimate le faisceau le plus finement possible et un troisième jeu élimine les faisceaux parasites.

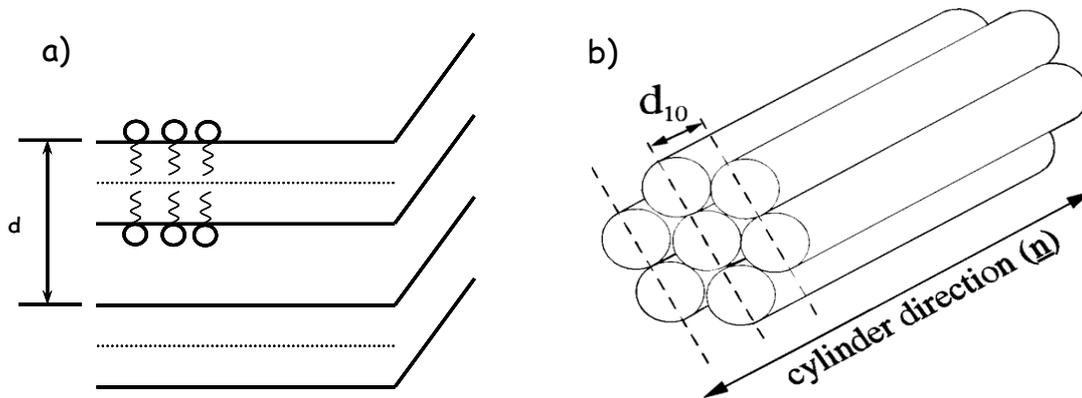
- Le **porte échantillon** est, soit un porte capillaire en laiton pour des capillaires de diamètre 0,5 à 1 mm, soit une cellule où l'échantillon est placé en couche fine (0,5 mm) entre deux feuilles de mica. Ces deux porte échantillons sont associés à un régulateur de température qui fonctionne avec des éléments Peltier. Le choix du porte échantillon dépend essentiellement de la viscosité de l'échantillon.

- Le **système de détection** est un détecteur linéaire à localisation constitué de 1024 canaux plongés dans un milieu gazeux argon/éthane. Il permet la visualisation directe de

l'intensité en fonction du nombre de canaux. Un piège métallique en plomb permet d'éliminer le faisceau direct. Pour une distance échantillon détecteur de 50 cm la gamme de vecteurs d'onde accessible est de  $0,04$  à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , soit des distances de répétition de l'ordre de  $30$  à  $160 \text{ \AA}$  ( $q=2\pi/d$ ).

b) Phases lamellaire et hexagonale

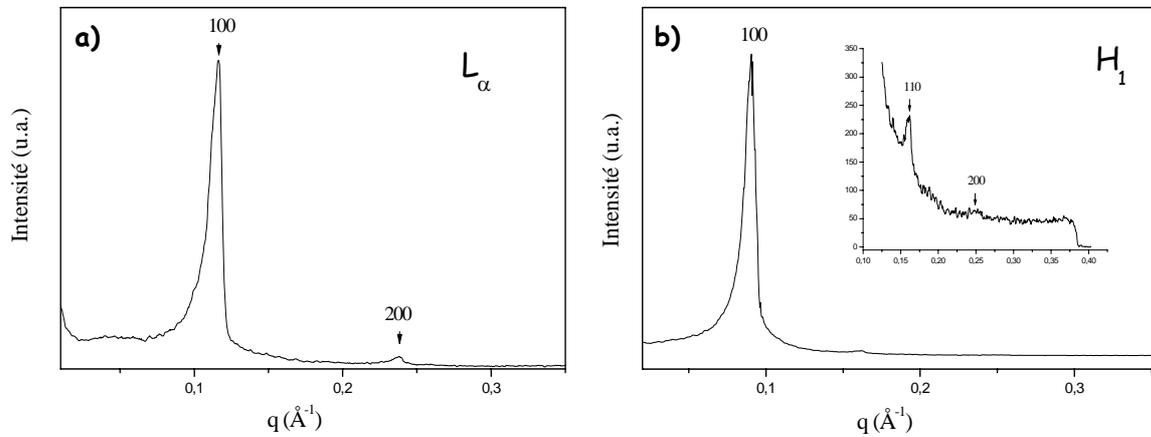
La figure 5 présente la distance de répétition  $d$  déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles dans le cas d'une phase lamellaire (a) et d'une phase hexagonale (b).



**Figure 5.** Représentation schématique des phases lamellaire et hexagonale lyotropes. La distance de répétition correspond à la distance entre deux bicouches successives dans la phase  $L_\alpha$  et entre deux plans parallèles formés par les cylindres dans la phase  $H$ .

La phase lamellaire, de périodicité unidimensionnelle, est équivalente à un empilement périodique de bicouches planes parallèles entre elles et séparées par des couches successives d'eau. Ces bicouches définissent un empilement périodique régulier caractérisé par une distance de répétition notée  $d$ . Les diffractogrammes de rayons X d'une phase lamellaire présentent des pics de Bragg dont les positions sont définies par  $q_0, q_1 = 2 q_0, q_2 = 3 q_0 \dots$  où  $q_0$  est la position du premier pic de Bragg (fig. 6a). Dans le cas de la phase hexagonale, les cylindres infinis sont empilés de façon à déterminer, dans un plan parallèle à leur section, un réseau hexagonal. Les positions de pics de Bragg sont définies par  $q_0, q_1 = \sqrt{3} q_0, q_2 = 2 q_0 \dots$  (fig. 6b). Dans les deux cas, la diffraction des rayons X permet, en premier lieu, de mesurer la valeur de la distance de répétition,  $d$ . Puis, à partir de  $d$ , de considérations géométriques et des volumes molaires des différents constituants de l'échantillon, nous pouvons déterminer **les paramètres structuraux** de la phase cristal liquide tels que la surface

par tête polaire du tensioactif, l'épaisseur hydrophile ou hydrophobe de la bicouche (phase  $L_\alpha$ ) ou le rayon hydrophobe des cylindres (phase  $H_1$ ).

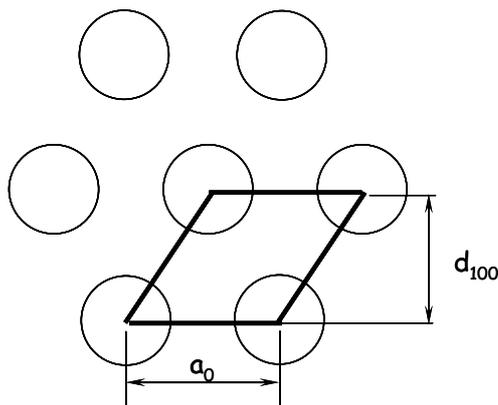


**Figure 6.** Diffractogrammes de rayons X d'une phase lamellaire ( $L_\alpha$ ) et d'une phase hexagonale ( $H_1$ ). (Encart : 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre de Bragg de la phase  $H_1$ ).

c) Matériaux mésoporeux

Comme pour les cristaux liquides, la diffraction des rayons X permet, en premier lieu, d'identifier la **structure** du matériau à partir de la position des pics de Bragg. Dans cette étude nous aurons affaire uniquement à des matériaux de structure hexagonale (type MCM-41). Le premier pic, plus intense, est indicatif de la réflexion par les plans 100. Sa localisation nous permet de calculer le **paramètre de maille** ( $a_0$ ) à partir de la relation :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



**Figure 7.** Relation entre la valeur de  $d_{100}$  et le paramètre de maille  $a_0$

Le paramètre de maille ( $a_0$ ) représente la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi silicatée. En lui soustrayant le diamètre interne du pore, mesuré par la technique d'adsorption-desorption d'azote (ci-après), on peut accéder à l'**épaisseur de la**

**paroi.** Cette dernière donne des informations sur la stabilité thermique et la résistance du matériau préparé. Plus la paroi est épaisse, plus le matériau doit être stable thermiquement.

#### 4. Adsorption-désorption d'azote

L'**adsorption** est un phénomène de surface (par opposition à l'absorption qui se fait en volume) par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant). Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de la pression, se nomme **désorption**. Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre un solide adsorbant et un fluide adsorbable : l'adsorption physique (ou **physisorption**) et de l'adsorption chimique (ou **chimisorption**). La méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) [81] est basée sur la physisorption et permet de déterminer la surface spécifique des matériaux.

La technique d'adsorption-desorption d'azote permet d'obtenir des informations sur **la texture des solides poreux** et renseigne sur le type de matériau analysé (matériaux micro-, méso-, ou macroporeux), tandis que l'exploitation mathématique des données permet d'évaluer la surface spécifique, la capacité d'adsorption, le diamètre des pores et leur distribution. Il est nécessaire de connaître toutes ces caractéristiques, car l'efficacité du matériau dépend de ses propriétés de diffusion, du degré d'ouverture des pores et de la surface interne disponible. Cette technique repose sur l'adsorption d'azote liquide à sa température de liquéfaction (77 K). Notons qu'avant d'effectuer l'analyse, le dégazage des échantillons est nécessaire afin d'éliminer toute trace d'eau et de tensioactif restant sur le matériau. Dans notre cas, le dégazage est effectué en portant les échantillons à 320°C (par pas de 60°C chaque 30 min), température à laquelle ils sont maintenus pendant une durée d'environ 15 heures.

La quantité de gaz adsorbé à la surface d'un solide dépend de l'étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température. Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, ici la substance adsorbable est en équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de la vapeur saturante de la substance adsorbable donne **l'isotherme d'adsorption**. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant en ordonnée la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant et en abscisse le rapport entre la pression d'équilibre du gaz adsorbable et sa pression de vapeur saturante à la température considérée (notée  $p/p_0$  ou pression relative d'équilibre). A partir de l'allure des

isothermes, nous pouvons déterminer les caractéristiques texturales du matériau étudié. Ainsi, l'isotherme d'adsorption de **type IV** est caractéristique des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Comme la désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est observée sur l'isotherme. La distribution de la taille des pores est calculée par l'algorithme de Barret, Joyner et Halenda BJH [82]. L'appareil que nous utilisons est un Tristar 3000 commercialisé par Micromeritics.

## 5. Microscopies électroniques

Si la diffraction des rayons X et l'adsorption d'azote sont des techniques qui nécessitent des interprétations pour pouvoir remonter à la structure et à la texture des matériaux, les microscopies électroniques permettent de faire des observations directes de la surface des matériaux (MEB) ou du cœur de celui-ci (MET). En pratique, les informations fournies par l'interaction des électrons avec les matériaux sont matérialisées sous la forme d'images. Ces observations sont complémentaires de la DRX et de la BET.

### a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a pour principe le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons d'une énergie de plusieurs dizaines de keV. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par le dépôt d'une mince couche d'or. L'image obtenue apporte des renseignements sur **la morphologie** des particules formées ainsi que sur la topologie des surfaces. L'appareil est un microscope Hitachi S-2500 utilisé à 15 keV.

### b) Microscopie électronique à transmission (MET)

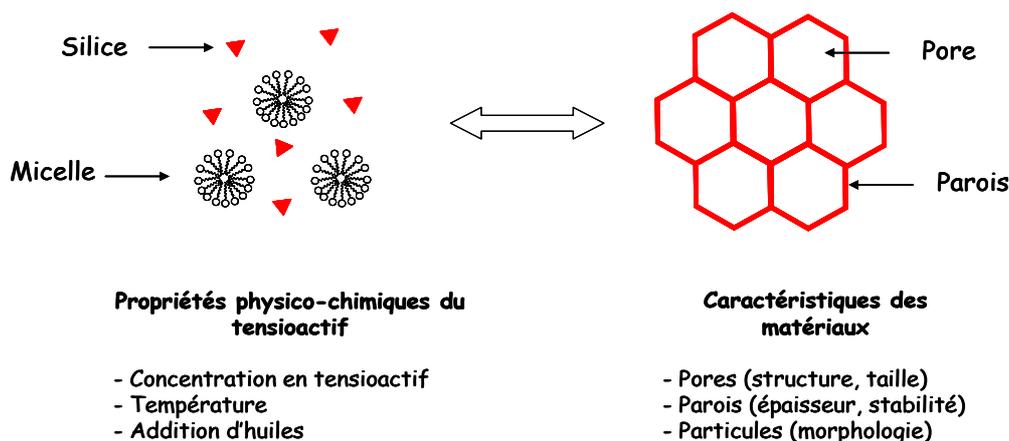
La microscopie électronique à transmission (MET) utilise des électrons rapides produits sous une tension variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de keV. Le contraste de l'image provient de la variation d'intensité des électrons traversant l'échantillon selon la densité et l'épaisseur de ce dernier. Le microscope est un Philips CM20 utilisé à 200 keV.

## Chapitre 3

### *Systèmes à base de tensioactif fluoré pour la préparation de matériaux mésoporeux*

Nous avons utilisé des systèmes à base de tensioactifs fluorés non ioniques comme agent structurant pour la préparation de matériaux mésoporeux. Comparés à leurs homologues hydrogénés, les tensioactifs fluorés constituent, pour la préparation de matériaux mésoporeux, une nouvelle classe de molécules amphiphiles caractérisées par, entre autres propriétés, une haute stabilité thermique. Cette propriété permet d'envisager un traitement hydrothermal à plus haute température que celui envisagé pour les systèmes à base de tensioactifs hydrogénés. Ainsi, la condensation de la silice devrait être augmentée, donnant lieu à une plus haute stabilité du matériau.

Les matériaux sont préparés à partir de solutions micellaires de tensioactif. Dans ce travail, nous tenterons de corréler les propriétés physico-chimiques du tensioactif (et notamment son comportement de phase vis-à-vis de divers fluorocarbures) aux caractéristiques des matériaux mésoporeux.



Rappelons que les propriétés des tensioactifs non ioniques et en particulier leur comportement de phase sont très sensibles à la température et à l'ajout d'additifs, c'est pourquoi nous nous attacherons à examiner en détail les diagrammes de phase.

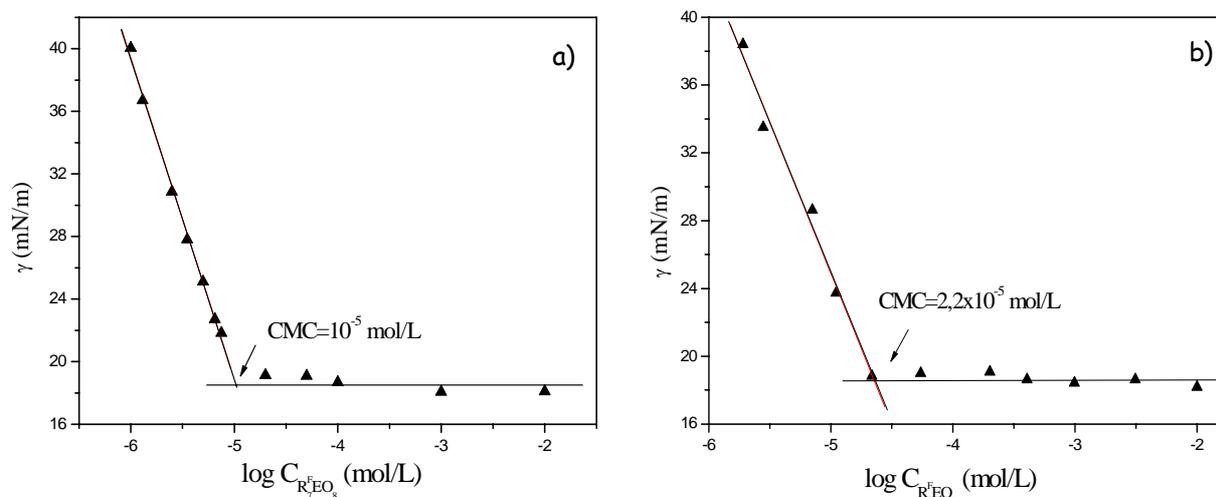
## A. Système binaire $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ /eau

### I. Propriétés physico-chimiques du système binaire

Cette partie décrit la caractérisation physico-chimique des deux lots du tensioactif de formule  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$  (noté  $R_7^F(EO)_8$ ) utilisé pour la préparation des matériaux mésoporeux.

#### 1. Mesure de la CMC

La détermination de la concentration micellaire critique d'un tensioactif est un paramètre important qui permet d'évaluer, entre autre, son hydrophilie. Sur la figure 1 nous présentons la courbe de variation de la tension superficielle (exprimée en mN/m) en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif (exprimée en mol/L). Les valeurs de la tension superficielle ont été déterminées selon la procédure décrite dans la partie expérimentale.



**Figure 1.** Evolution de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. a) lot n° 1, b) lot n° 2.

Après adsorption à l'interface, les molécules amphiphiles se solubilisent en solution et on obtient une diminution linéaire de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration, puis un plateau caractérise l'assemblage des molécules en micelles. L'intersection des deux droites donne la valeur de la CMC, tandis que la pente de la droite permet d'estimer la surface  $S$  par tête polaire du tensioactif. La valeur de la CMC que nous

mesurons à partir de ces courbes est de  $10^{-5}$  mol/L pour le lot n°1 et de  $2,2 \times 10^{-5}$  mol/L pour le lot n°2.

A partir de l'équation de la droite, nous pouvons calculer la concentration surfacique  $\Gamma_{R_7^{F}EO_8}$  en tensioactif :

$$\Gamma_{R_7^{F}EO_8} = - \frac{d\gamma}{2,3RTd(\log C_{R_7^{F}EO_8})} \quad (1)$$

En prenant  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $T = 293 \text{ K}$  nous trouvons :  $\Gamma_{R_7^{F}EO_8}$  (lot n°1) =  $3,67 \times 10^{-10}$

mol/cm<sup>2</sup> et  $\Gamma_{R_7^{F}EO_8}$  (lot n°2) =  $3,18 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. A partir de la relation :  $S = \frac{1}{N_A \Gamma_{R_7^{F}EO_8}}$ , on

obtient :  $S$  (lot n°1) =  $(45,2 \pm 1) \text{ \AA}^2$  et  $S$  (lot n°2) =  $(52,2 \pm 1) \text{ \AA}^2$

On note qu'il existe une différence importante entre ces deux valeurs de  $S$  (de  $7 \text{ \AA}^2$  environ) qui ne peut être expliquée par les incertitudes expérimentales. La polydispersité des chaînes hydrophiles pourrait être l'une des causes de cette différence.

## 2. Diagrammes binaires $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ /eau

Les diagrammes de phase sont présentés sur la figure 2. La procédure utilisée pour la préparation des échantillons et l'identification des phases a été décrite dans le chapitre 2. Le tensioactif présente un comportement de phase typique d'un composé hydrophile. La phase micellaire directe est étendue. Allant à  $10^\circ\text{C}$  jusqu'à 45 % pour le lot n°1 (fig. 2a), elle s'étend jusqu'à 52,5 % pour le lot n°2 (fig. 2b). Cette phase présente une courbe de miscibilité comportant un minimum qui correspond à un point critique. Appelée aussi courbe de point de trouble, elle sépare un domaine à une phase micellaire (basse température) d'un domaine à deux phases micellaires (haute température). L'une est riche en micelles (notée  $L_1$ ) et l'autre est pauvre en micelles (notée  $L_1'$ ). Une différence importante de la position de la courbe du point de trouble est notée entre les deux lots de tensioactif. En effet, le point critique pour le lot n°1 est situé à  $19^\circ\text{C}$  et 1,6% de tensioactif, tandis que pour le lot n°2, ce point critique est déplacé vers les hautes températures, à  $34^\circ\text{C}$  pour 1,3% de tensioactif.

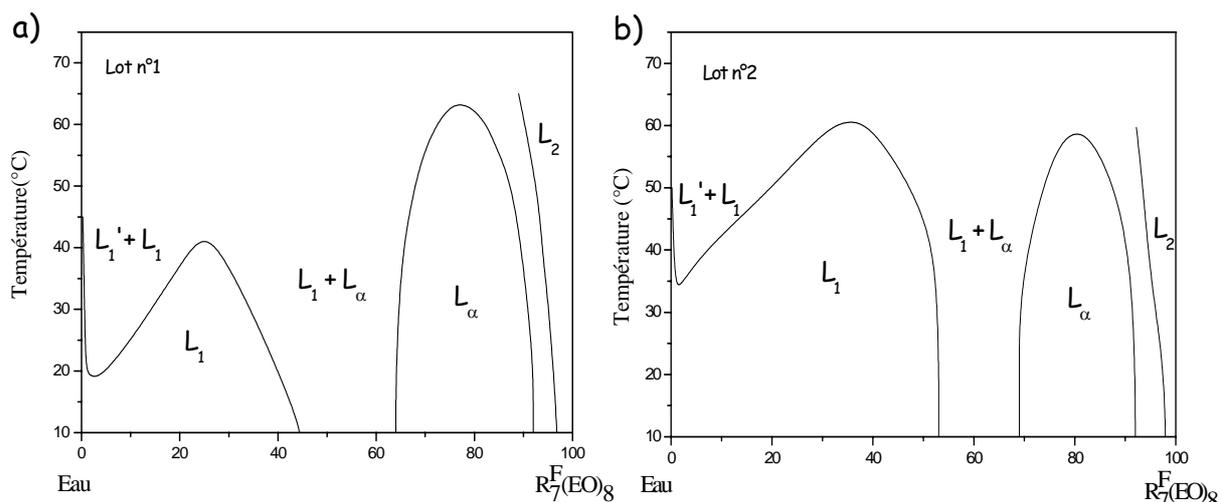


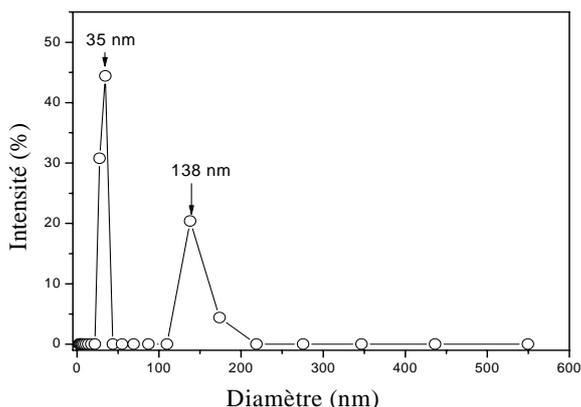
Figure 2. Diagrammes de phase du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  dans l'eau. a) lot n° 1, b) lot n° 2.

$L_1$ =solution micellaire ;  $L_\alpha$ =phase lamellaire ;  $L_2$ =solution micellaire inverse.

Le domaine cristal liquide n'est constitué que d'une phase lamellaire dont les limites d'existence sont peu sensibles au lot du tensioactif. Cette phase existe entre 63 et 95% en tensioactif pour le lot n° 1 tandis qu'elle est déplacée de 5%, vers les plus fortes teneurs pour le lot n°2. Dans les deux cas, un large domaine biphasique est observée entre la phase micellaire ( $L_1$ ) et la phase lamellaire ( $L_\alpha$ ). Pour des concentrations supérieures à 95% en tensioactif, une solution micellaire inverse  $L_2$  est formée.

#### a) Solution micellaire

Les solutions micellaires de ces deux lots de tensioactif présentent une **biréfringence d'écoulement** qui est visible en lumière polarisée lorsque les échantillons sont légèrement agités. Cette biréfringence devient de plus en plus prononcée lorsque la concentration en tensioactif augmente. Nous avons réalisé des expériences de diffusion dynamique de la lumière (DDL) sur des échantillons dilués. Notons ici que lors de ces expériences, nous avons utilisé le lot n°2 du tensioactif étant donné qu'à la température ambiante (température de l'expérience), le lot n°1 présente une séparation de phase (cf. diagramme binaire fig. 2a). Pour une solution préparée à 1% en tensioactif (dans l'eau ultrapure filtrée sur membrane millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ ) nous obtenons deux tailles de particules, l'une à 35 nm et l'autre à environ 138 nm (fig. 3).



*Figure 3. Distribution de la taille des micelles obtenue en diffusion dynamique de la lumière pour une solution à 1% de tensioactif.*

Ces deux valeurs, comparées au diamètre attendu pour des micelles sphériques, sont trop élevées. En effet, la partie hydrophile est constituée de huit motifs éthoxylés dont on peut évaluer la longueur maximale à 2,8 nm (8 motifs  $\text{OC}_2\text{H}_4$  de 0,35 nm chacun en conformation étendue). La longueur de la chaîne hydrophobe constituée de 9 carbones est estimée à 1,25 nm. Cela conduit à une longueur totale de la molécule, dans sa conformation étendue, de 4,05 nm environ. Ainsi, le diamètre des micelles sphériques est apprécié à environ 8,1 nm. Les diamètres obtenus par diffusion de la lumière sont donc très éloignés de cette valeur, même si on doit tenir compte de la sphère d'hydratation des micelles par l'eau. Il faut rappeler que la technique de la DDL permet de déterminer la taille des micelles lorsqu'elles sont sphériques. Les valeurs obtenues sont donc attribuées à la forme allongée des micelles.

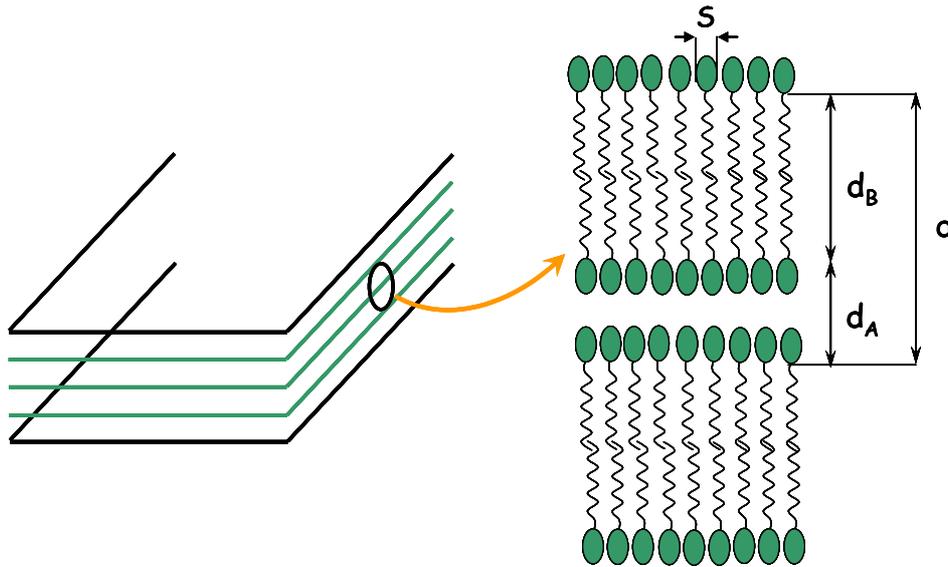
En collaboration avec J. P. Decruppe du laboratoire de Physique des Milieux denses à l'Université Paul Verlaine de Metz, nous avons effectué des mesures de biréfringence qui nous ont permis de confirmer la forme allongée des micelles. On trouve que les micelles à 10% en tensioactif, à une température de 22°C, sont des cylindres d'environ 330 nm de longueur pour un diamètre fixé à 7 nm.

*N.B. Dans la suite de ce travail nous avons tout d'abord utilisé le lot n°1. Quand le lot n°1 a été épuisé, nous avons utilisé le lot n°2. Ce changement sera signalé dans le texte.*

#### b) Étude structurale de la phase lamellaire

La phase lamellaire est constituée d'un empilement régulier de bicouches de molécules amphiphiles séparées par une couche d'eau. La distance de répétition correspond alors à la distance entre deux bicouches successives séparées par la couche d'eau (fig. 4).

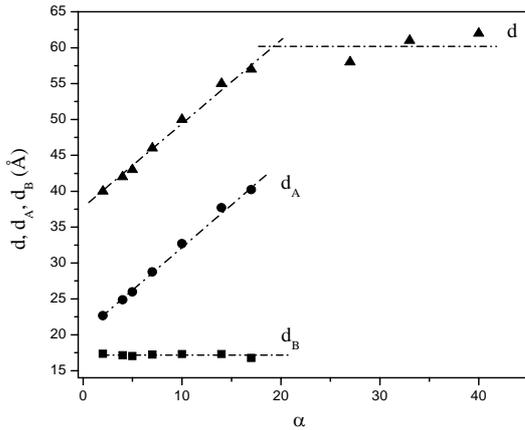
L'évolution de la distance de répétition  $d$  en fonction de la composition de la phase lamellaire peut être suivie par la diffraction des rayons X aux petits angles. Rappelons que cette phase est caractérisée par une périodicité unidimensionnelle et elle présente un spectre avec des pics de Bragg d'intensité décroissante dont les positions sont définies par 1, 2, 3... La position du premier pic, exprimée en vecteur d'onde  $q$ , est reliée à la distance de répétition  $d$  du motif bicouche/eau par la relation :  $d=2\pi/q$ .



**Figure 4.** Représentation schématique d'une phase lamellaire.  $S$ =surface par tête polaire,  $d_A$ =épaisseur hydrophile,  $d_B$ =épaisseur hydrophobe,  $L_B$ =longueur de la chaîne hydrophobe.

De façon générale, pour un système binaire, la distance de répétition augmente au fur et à mesure que la phase lamellaire est gonflée d'eau. Lorsque la limite de gonflement de la phase lamellaire est atteinte, l'eau ne rentre plus entre les bicouches et la distance de répétition reste constante. Le système se sépare alors en deux phases : la phase lamellaire gonflée d'eau et un excès d'eau. Cette limite permet de préciser sur le diagramme le domaine d'existence de la phase lamellaire.

La figure 5 présente l'évolution de la distance de répétition en fonction de la quantité d'eau qui est représentée par  $\alpha$ , le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif. On note que  $d$  augmente de façon linéaire avec la quantité d'eau jusqu'à  $\alpha = 18$ . Au-delà de cette valeur, la distance de répétition reste constante et la phase lamellaire est saturée en eau.

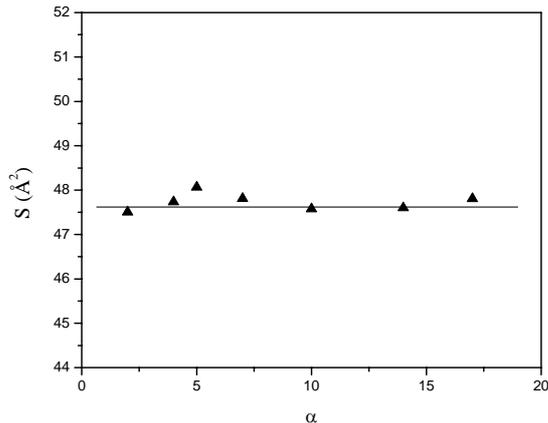


**Figure 5.** Evolution de la distance de répétition  $d$  (▲), de l'épaisseur hydrophobe  $d_B$  (■) et de l'épaisseur hydrophile  $d_A$  (●) avec  $\alpha$ , le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif.

A partir des volumes molaires partiels et en considérant que les molécules de tensioactif sont perpendiculaires au plan des bicouches, on peut écrire [83]:

$$d = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E)}{N_A S} \quad (2)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $V_{TA}$  et  $V_E$  représentent respectivement les volumes molaires de tensioactif et d'eau ( $V_{TA} = 536 \text{ cm}^3/\text{mol}$  et  $V_E = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) et  $S$  représente la surface occupée par tête polaire de molécule de tensioactif. L'évolution de  $S$  en fonction de  $\alpha$  est présentée sur la figure 6.



**Figure 6.** Evolution de la surface par tête polaire en fonction de la quantité d'eau incorporée dans la phase lamellaire.

Nous constatons que  $S$  ne varie pas avec  $\alpha$ . Elle reste constante et égale à  $(47,5 \pm 1) \text{ \AA}^2$  dans tout le domaine d'existence de la phase lamellaire. L'épaisseur hydrophobe  $d_B$  peut alors être calculée à partir de la relation:

$$d_B = \frac{2V_B}{N_A S} \quad (3)$$

où  $V_B$  est le volume molaire de la partie hydrophobe du tensioactif ( $V_B = 248 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Les calculs montrent que  $d_B$  reste constante et égale à  $17 \text{ \AA}$ . L'épaisseur de la chaîne hydrophobe  $L_B$  peut alors être estimée à partir de  $d_B$  ( $L_B = d_B/2 = 8,5 \text{ \AA}$ ). Sachant que la longueur d'une chaîne étirée (conformation trans) constituée de 9 atomes de carbone est évaluée à  $12,5 \text{ \AA}$  et que la longueur d'une chaîne en conformation repliée est approximativement égale à la moitié de celle en conformation trans, nous pouvons déduire que **les chaînes hydrophobes sont dans une conformation semi-étendue**.

Rappelons que l'épaisseur hydrophile  $d_A$  est constituée des chaînes éthoxylées et du film interstitiel d'eau. Elle peut être calculée par soustraction de  $d_B$  de la distance de répétition  $d$  :  $d_A = d - d_B$ . L'évolution de  $d_A$  en fonction de  $\alpha$ , présentée sur la figure 5, montre que  $d_A$  augmente de façon linéaire avec  $\alpha$ . Cette seule donnée ne nous permet pas d'accéder à la conformation des chaînes hydrophiles. Cependant, par extrapolation de la droite  $d_A = f(\alpha)$  à  $\alpha=0$ , il est possible de déterminer l'épaisseur hydrophile  $d_A'$  de la bicouche « sèche » (on trouve  $d_A' = 20 \text{ \AA}$  soit  $L_A = 10 \text{ \AA}$ ). Sachant que la longueur d'une chaîne étendue avec 8 motifs éthoxylés est égale à  $2,8 \text{ nm}$ , nous pouvons en déduire que les chaînes hydrophiles du tensioactif sont complètement **repliées (conformation méandre)** au début de la formation de la phase lamellaire.

*Ainsi, en résumé, l'incorporation d'eau dans la phase lamellaire se fait sans modification de la surface par tête polaire (S) et les chaînes et les chaînes hydrophobes restent semi-étendues. Concernant la partie hydrophile, l'épaisseur varie linéairement en fonction du nombre  $\alpha$  de molécules d'eau par molécule de tensioactif.*

Après avoir recueilli les données sur le tensioactif fluoré  $R_7^F(EO)_8$ , nous avons préparé des matériaux mésoporeux.

*Remarque.* Dans ce qui suit nous entendons par **température du milieu réactionnel** la température à laquelle la source de silice est ajoutée à la solution de tensioactif (à ne pas confondre avec température du traitement hydrothermal). Les concentrations en tensioactif et en fluorocarbure sont exprimées en **pourcentage massique**.

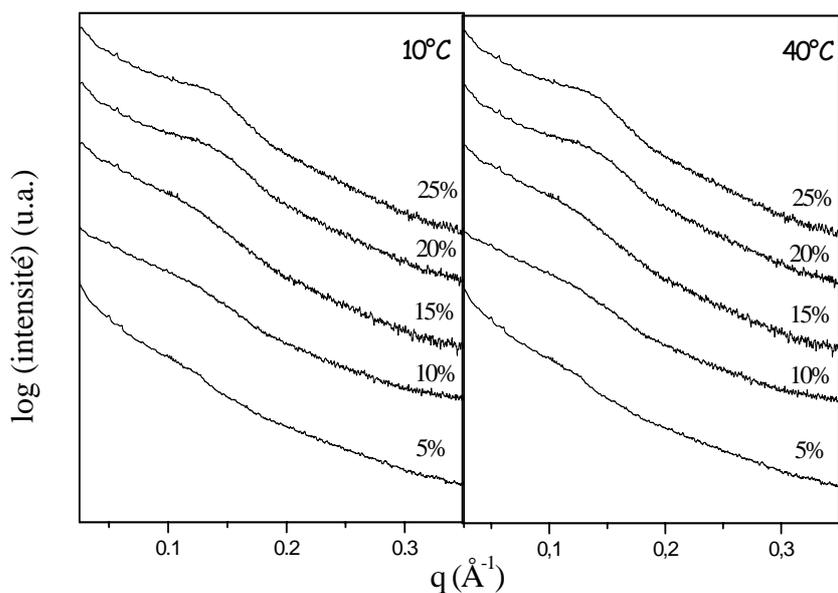
## II. Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux

Nous déterminons, dans cette partie, les propriétés structurales et texturales des matériaux mésoporeux préparés à partir de solutions micellaires du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$ . Nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier l'influence de la concentration en tensioactif et de la température du milieu réactionnel.

A partir d'un rapport tensioactif/silice de 0,5, nous avons préparé des matériaux pour deux températures du milieu réactionnel (10°C et 40°C) en faisant varier la concentration de  $R_7^F(EO)_8$  entre 5% et 25%. Le choix est porté sur ces deux températures de façon à se placer dans le domaine de la phase micellaire (10°C) et dans le domaine où il y a démixtion en deux phases micellaires (40°C).

### 1. Structure

La figure 7 présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux préparés dans les conditions données ci-dessus.



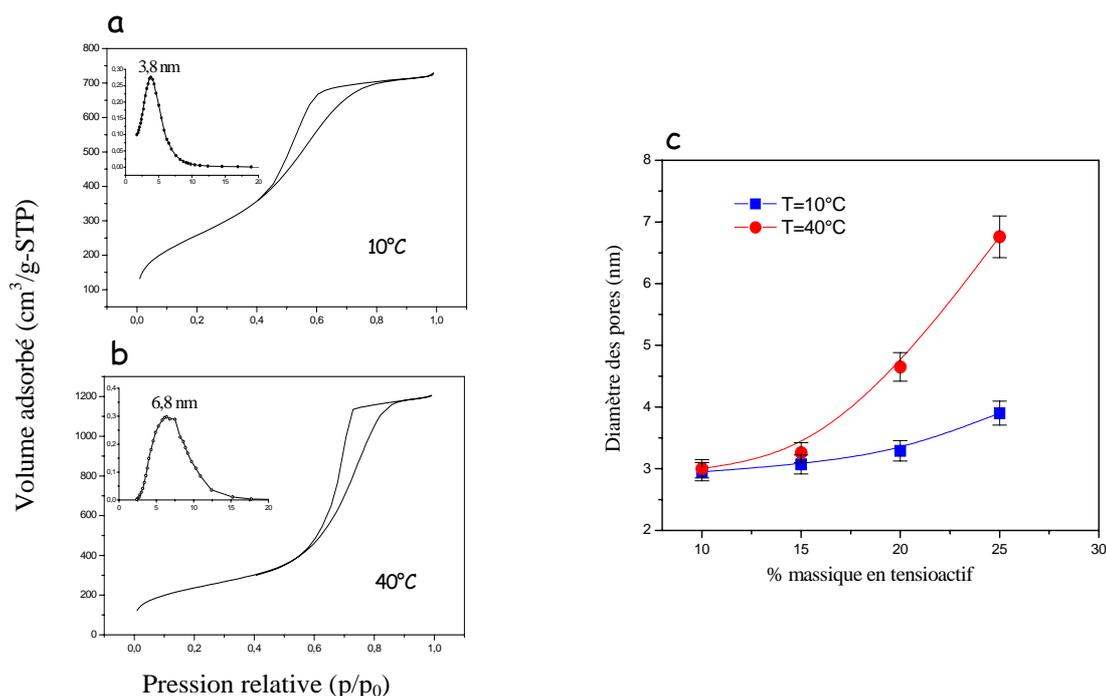
**Figure 7.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux préparés à différentes concentrations de  $R_7^F(EO)_8$  à 10°C et à 40°C.

Quelles que soient la concentration en tensioactif dans la solution micellaire et la température du milieu réactionnel, les spectres présentent au mieux une seule raie large, caractéristique d'une structure vermiforme, similaire à celle des matériaux de type MSU [45-47]. La position de la raie représente la distance moyenne entre les pores. Pour de faibles

concentrations en tensioactif, cette raie est absente, alors qu'elle devient de plus en plus intense lorsque la concentration en tensioactif augmente.

## 2. Texture

Les isothermes d'adsorption, présentées sur la figure 8, sont de type IV et selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) [84], elles caractérisent des matériaux mésoporeux.



**Figure 8.** Isothermes d'adsorption désorption d'azote et distribution de la taille des pores (encart) des matériaux préparés avec 25% de  $R_7^F(EO)_8$  à une température du milieu réactionnel de 10°C (a) et de 40°C (b). Evolution du diamètre des pores avec la concentration de tensioactif et avec la température du milieu réactionnel (c).

## III. Discussion

A partir des analyses texturales des matériaux, qui sont résumées sur le tableau 1, nous pouvons noter deux tendances générales. Premièrement, nous constatons que le diamètre poreux augmente avec **la température du milieu réactionnel**. Par exemple, à 25% en tensioactif, il croît de 3,8 à 6,8 nm lorsque la température est augmentée de 10 à 40°C (fig. 8c). Cette augmentation peut être reliée à l'évolution du nombre d'agrégation des micelles avec la température. En effet, il a été établi que pour les tensioactifs non ioniques,

l'augmentation de la température conduit à une augmentation de ce nombre [85, 86]. Deuxièmement, à une température donnée, le diamètre des pores augmente avec la **concentration en tensioactif** (fig. 8c). Cette augmentation est d'autant plus importante que la température du milieu réactionnel est plus élevée. Ainsi, à 10°C, le diamètre augmente de 3 nm (à 10%) à 3,8 nm (à 25%), tandis qu'à 40°C, il croît de 3 nm (à 10%) à 6,8 nm (à 25%).

% $R_7^F(EO)_8$	T (°C)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	Ø (nm)
10	10	922	0,65	3,0
	40	888	0,54	3,0
15	10	941	0,62	3,1
	40	860	0,68	3,3
20	10	911	0,72	3,3
	40	877	1,12	4,7
25	10	947	1,01	3,8
	40	851	1,80	6,8

**Tableau 1.** Matériaux mésoporeux préparés à partir du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau. La surface spécifique ( $S_{BET}$ ), le volume poreux ( $V_P$ ) et le diamètre des pores (Ø) sont donnés en fonction du pourcentage massique en tensioactif et de la température du milieu réactionnel (T).

De façon générale, les surfaces spécifiques sont élevées (supérieures à 850 m<sup>2</sup>/g) et il n'y a pas d'évolution significative avec la concentration en tensioactif.

*En conclusion, cette première série d'expériences nous a permis de montrer que quelles que soient la concentration en tensioactif et la température du milieu réactionnel, seules des structures vermiciformes sont obtenues avec le tensioactif  $R_7^F(EO)_8$ . L'augmentation de la température du milieu réactionnel conduit à une légère structuration du matériau et à un accroissement de la taille des pores. En effet, on passe d'un arrangement aléatoire des canaux vers une structure vermiciforme.*

## B. Solubilisation de perfluorodécane dans le système $R_7^F(EO)_8$ /eau.

### Effet sur la structure et sur la taille des pores des matériaux

#### I. Diagramme de phase du système ternaire $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD

##### 1. Diagrammes pseudobinaires

Les domaines de microémulsion, délimités par les courbes de solubilisation et de point de trouble, sont présentés sur la figure 9 pour quatre rapports eau /  $R_7^F(EO)_8$ .

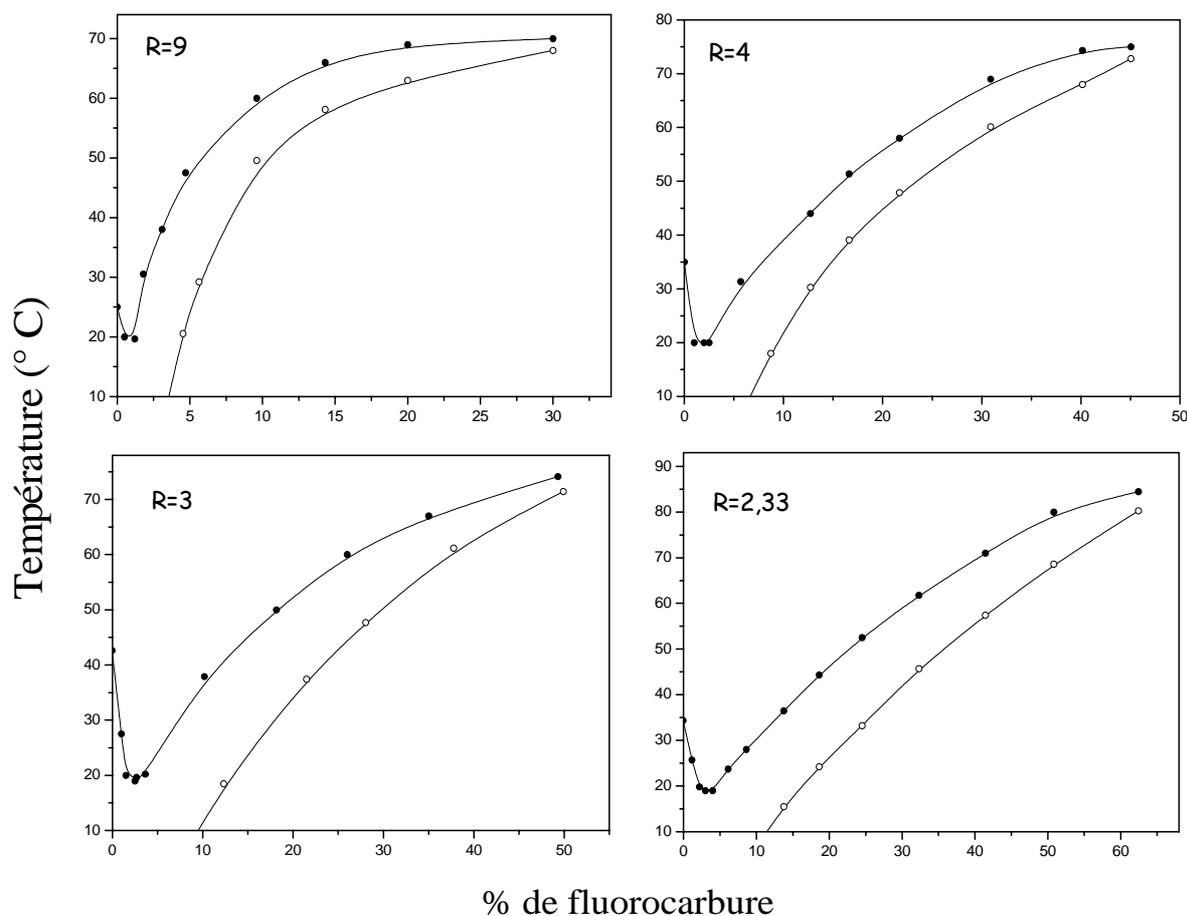


Figure 9. Diagrammes pseudobinaires établis pour différents rapports  $R_7^F(EO)_8$ /eau (R).

○: courbe de solubilisation et ●: courbe de point de trouble.

Sur ces diagrammes, on peut noter que l'incorporation de la perfluorodécane dans les micelles de  $R_7^F(EO)_8$  est possible jusqu'à des taux atteignant plus de 60%, à condition d'augmenter la température. Le taux maximum d'incorporation d'huile augmente lorsque R diminue. Au-delà de 2% environ, la température de point de trouble de chacun des échantillons augmente avec l'addition de la perfluorodécane.

## 2. Diagramme de phase ternaire à 20°C

Le diagramme ternaire du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD est présenté sur la figure 10. Il a été établi à 20°C selon le protocole expérimental indiqué dans le chapitre 2.

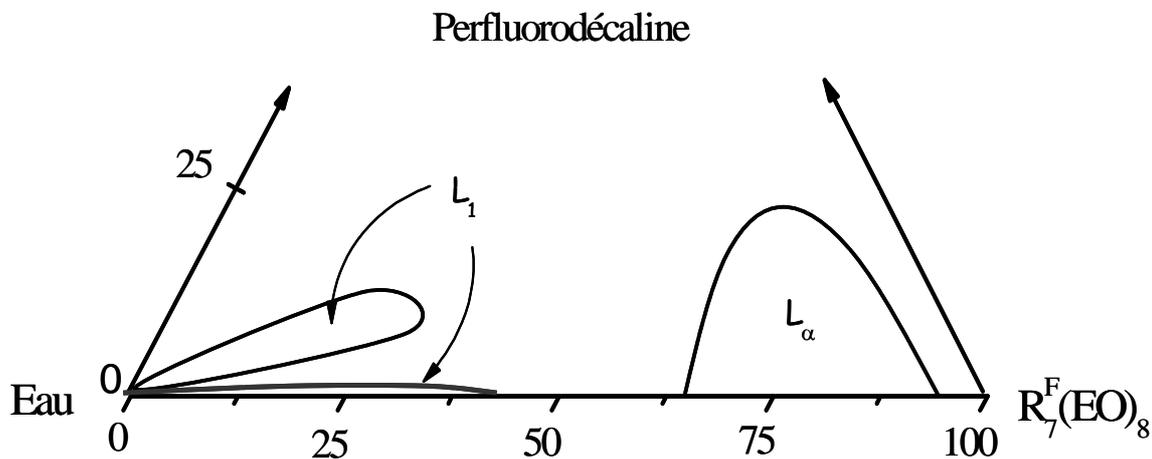


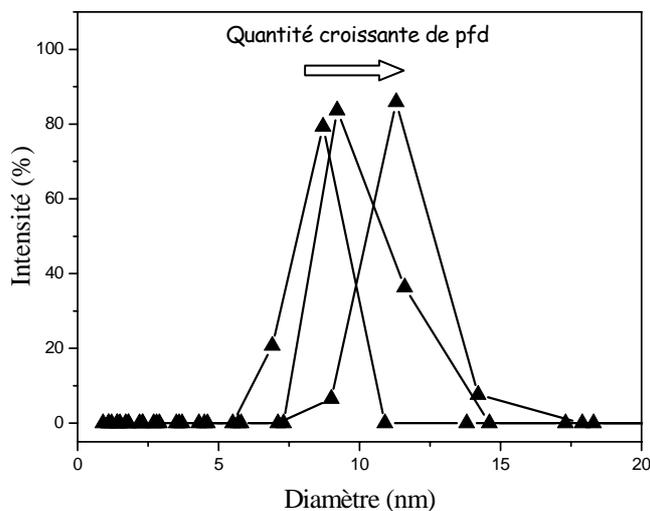
Figure 10. Diagramme de phase du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/perfluorodécane à 20°C.

Comparé au diagramme binaire, l'addition de la perfluorodécane ne conduit pas à la formation de nouvelles structures organisées. A 20°C, la perfluorodécane s'incorpore dans les micelles de tensioactif pour former des micelles gonflées. Pour des concentrations entre 10% et 40% en tensioactif, seulement 1% de perfluorodécane est incorporée dans les micelles. Au-delà de cette limite de solubilisation, le système démixte et c'est pour des teneurs plus élevées qu'un domaine de microémulsion, qui joint le coin riche en eau, est observé. Ces microémulsions peuvent incorporer jusqu'à 16% de perfluorodécane à 20°C. Pour des concentrations en tensioactif entre 68 et 95%, la **phase lamellaire** incorpore de la perfluorodécane à 20°C et le maximum dépasse les 20%.

### Mesure de la taille des micelles en diffusion dynamique de la lumière

Les solutions micellaires préparées à partir de 25% de tensioactif sont de plus en plus fluides et perdent leur biréfringence au fur et à mesure que la perfluorodécane est ajoutée, pour disparaître lorsque le système contient quelques pourcent d'huile. Les expériences de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées sur des échantillons à 5,5 et 8,5% de perfluorodécane, dilués dix fois dans de l'eau ultrapure filtrée sur membrane millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . L'apparition d'un pic à 8,6 nm montre que l'addition d'huile modifie sans doute la structure des micelles en passant d'allongées (fig. 3) à sphériques, ou tout du moins

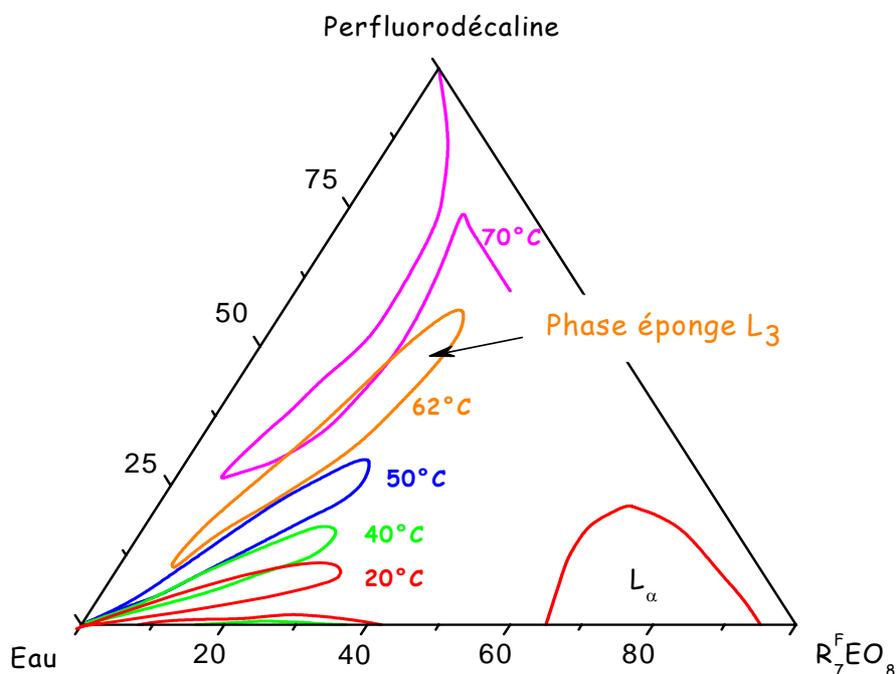
sphéroïdales (fig. 11) [8]. Par ailleurs, l'addition supplémentaire de perfluorodécane conduit à une augmentation de la taille des globules de 8,6 à 11,3 nm.



**Figure 11.** Evolution de la taille des micelles avec la teneur en perfluorodécane mesurée en diffusion de la lumière.

### 3. Evolution du diagramme ternaire avec la température

L'évolution du diagramme ternaire en fonction de la température est tracée à partir des diagrammes pseudobinaires établis à différents rapports eau/tensioactif (R). La méthode a été exposée dans le chapitre 2.



**Figure 12.** Evolution du diagramme de phase ternaire  $R_7^F(EO)_8$ /eau /PFD en fonction de la température.

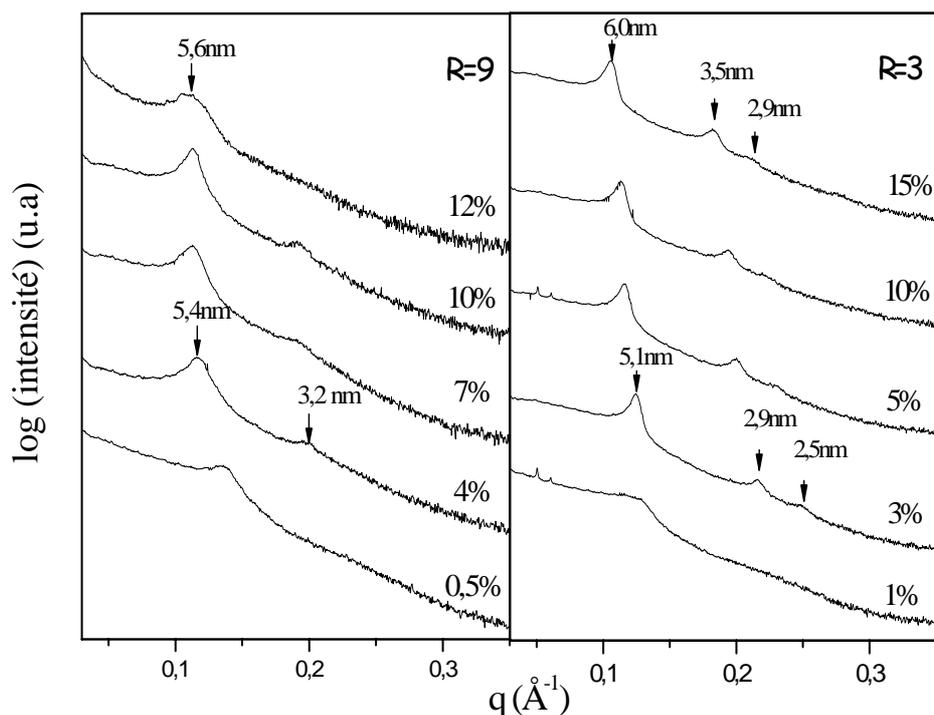
Le domaine de la microémulsion se déplace vers des teneurs élevées en perfluorodécane au fur et à mesure que la température augmente. A 62°C, le domaine de microémulsion se détache du coin riche en eau et un domaine isolé, appelé phase L<sub>3</sub>, est formé à cette température qui correspond à la température d'inversion de phase (PIT). Au-delà de cette température, des micelles de type eau dans huile sont formées et le domaine rejoint le coin huile.

*En résumé, nous avons montré que la perfluorodécane se solubilise en quantité importante dans le système à base de  $R_7^F(EO)_8$  sous forme de microémulsion dont les domaines se déplacent vers les fortes teneurs en perfluorodécane avec l'augmentation de la température.*

## II. Matériaux mésoporeux préparés à partir du système $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD

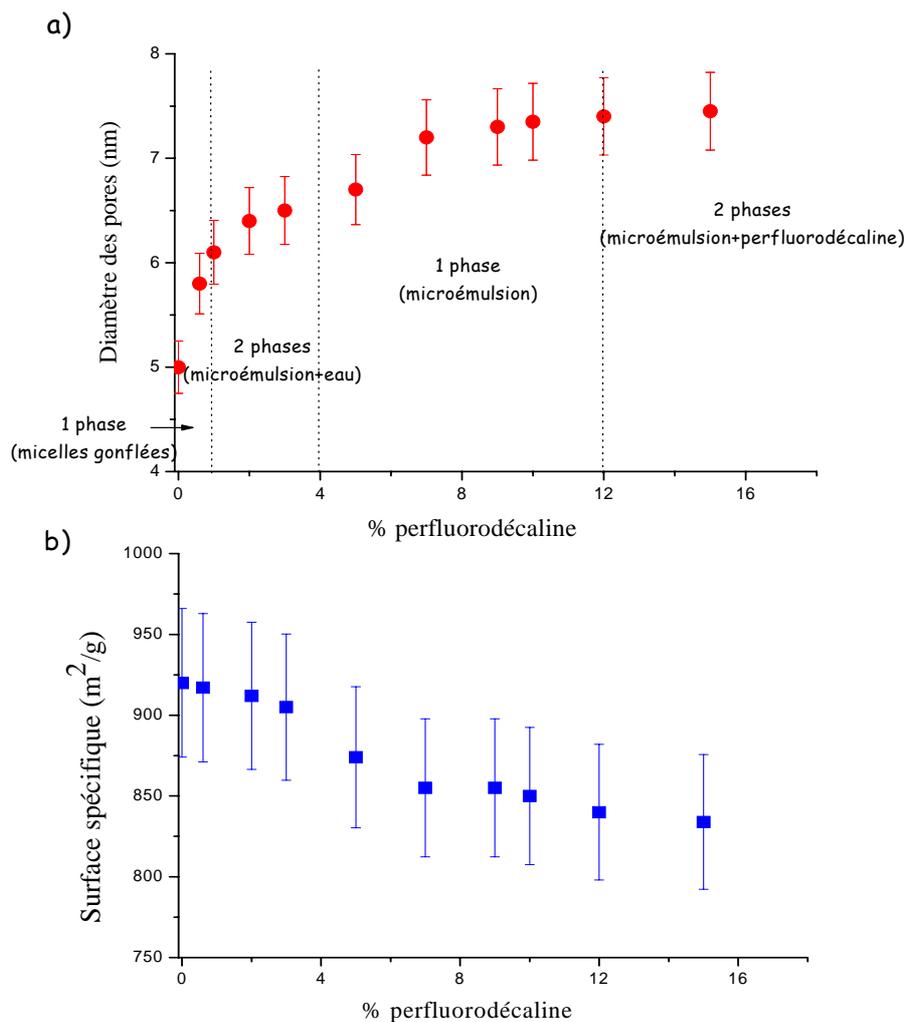
### 1. Effet de l'addition de perfluorodécane

Nous avons préparé des matériaux à partir du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD contenant différentes quantités d'huile fluorée. Le TMOS a été additionné dans ces différents systèmes à la température ambiante et nous avons choisi d'utiliser deux rapports eau/tensioactif différents: R=9 (soit 10% de tensioactif dans le système binaire) et R=3 (25% de tensioactif dans le binaire). La teneur en perfluorodécane additionnée dans la solution aqueuse de tensioactif varie entre 0,5 et 15%. Selon la teneur en perfluorodécane, le système est constitué de micelles gonflées de fluorocarbure pour des concentrations comprises entre 0 et 1%, il est biphasique entre 1 et 4% et enfin entre 4 et 12% une microémulsion est formée. L'évolution de la structure des matériaux en fonction de la teneur en perfluorodécane a été suivie par diffraction des rayons X. Elle est présentée sur la figure 13.



**Figure 13.** Evolution de la structure des matériaux avec la concentration en perfluorodécane pour  $R=9$  et  $3$ .

Nous observons que l'addition de la perfluorodécane, au-delà de 1%, conduit à une **structuration** du matériau. Cette structuration est d'autant plus marquée que le système est plus riche en tensioactif. En effet, pour  $R=9$ , la réflexion 200 n'est pas observée et les spectres présentent deux raies (à 5,4 nm et 3,2 nm pour 4% en perfluorodécane), tandis que trois pics sont observés (à des valeurs de 5,1 nm, 2,9 nm et 2,5 nm pour 3% en perfluorodécane) pour  $R=3$  et les réflexions secondaires sont mieux résolues. Toutefois, dans les deux cas, la position des raies est en accord avec une symétrie hexagonale. Il est à noter que pour  $R=3$ , la symétrie hexagonale est conservée même lorsque la silice a été additionnée dans un système biphasique, ce qui est le cas lorsque la solution de tensioactif contient 15% de perfluorodécane. Ainsi, ce résultat laisse supposer que la perfluorodécane en excès ne perturbe pas le mécanisme coopératif d'autoassemblage. Le diamètre moyen augmente progressivement avec la teneur en perfluorodécane. Pour un rapport  $R=3$ , il croît de 5 nm à 7,3 nm lorsque la teneur en perfluorodécane atteint 15% (fig. 14a).



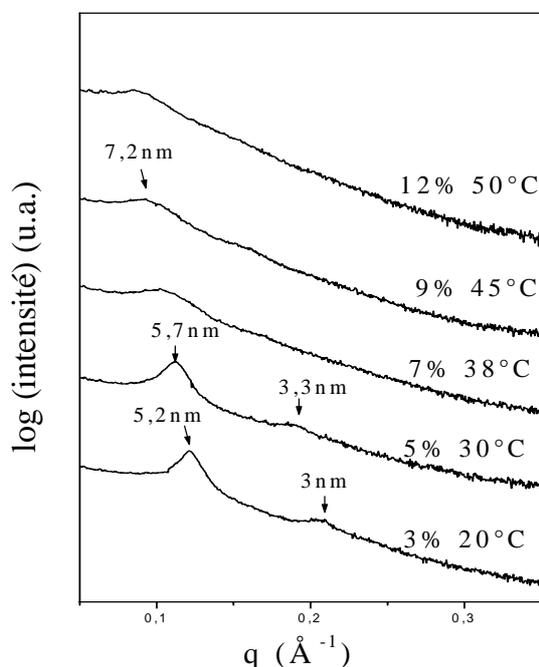
**Figure 14.** Evolution du diamètre des pores (a) et de la surface spécifique (b) en fonction du pourcentage massique en perfluorodécane. Les barres d'erreur correspondent à 5% de la valeur mesurée.

En se basant sur le diagramme ternaire établi à 20°C (fig. 10), on peut diviser ce graphique en quatre domaines caractéristiques. Dans le domaine des micelles gonflées (0 à 1% de perfluorodécane), il y a une forte augmentation de la taille des pores. Dans un deuxième domaine (1 à 4% de perfluorodécane), au-dessus de la courbe du point de trouble, le système est biphasique, constitué d'une phase riche en eau et d'une microémulsion. Le diamètre des pores croît de 6 à 6,5 nm. Dans un troisième domaine, qui correspond à celui de la microémulsion (4 à 12% de perfluorodécane), la taille des pores continue de croître de 6,5 à 7,3 nm. A partir de 12%, l'addition supplémentaire de fluorocarbure conduit à un système biphasique où la perfluorodécane en excès forme une phase inférieure. Le matériau est bien structuré à cette teneur et la taille des pores reste constante à 7,3 nm. Quelle que soit la teneur

en perfluorodécane, la surface spécifique est élevée ( $>800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et sa valeur diminue légèrement lorsque la teneur en perfluorodécane est augmentée (fig. 14b).

## 2. Effet de la température

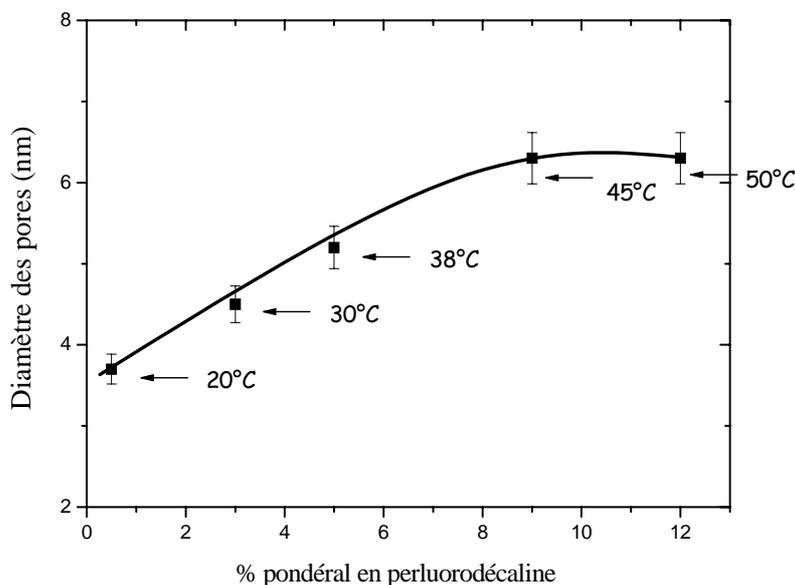
L'évolution du diagramme de phase avec la température montre que le domaine de microémulsion se déplace vers le coin riche en huile, le taux de la perfluorodécane dans la microémulsion étant ainsi plus important. En ajustant les paramètres concentration en perfluorodécane et température, des matériaux mésoporeux ont été préparés à partir de plusieurs microémulsions ayant un rapport eau/ $R_7^F(EO)_8$  de 5,7.



**Figure 15.** Evolution de la structure des matériaux préparés à partir de microémulsions formées à  $R=5,7$  avec des teneurs en perfluorodécane et des températures différentes.

Pour ce rapport de 5,7, les microémulsions contenant 3, 5, 7, 9 et 12% de perfluorodécane existent pour des températures de 20, 30, 38, 45 et 50°C, respectivement (fig. 12). La figure 15 montre les diffractogrammes de rayons X des matériaux préparés avec ces microémulsions. On constate que la structure hexagonale est conservée jusqu'à 5% en perfluorodécane à 30°C, alors que, au-delà de cette valeur, la disparition de la réflexion du second ordre suggère une transition vers une structure vermiculaire.

L'évolution du diamètre des pores des matériaux préparés avec différents teneurs en perfluorodécane à des températures variables est présentée sur la figure 16.



**Figure 16.** Evolution du diamètre des pores avec la teneur en perfluorodécane pour le rapport  $R=5,7$ . La température du milieu réactionnel varie de 20 à 50°C.

La taille des pores augmente de 4,5 à 6,1 nm lorsque le taux de perfluorodécane incorporé dans la microémulsion augmente de 3 à 7%. Au-delà de 7% en perfluorodécane, la taille des pores évolue peu et un palier est atteint à 6,3 nm.

### III. Discussion

En comparant les deux séries d'expériences effectuées avec et sans perfluorodécane, nous constatons que le fluorocarbure joue un double rôle sur les caractéristiques des matériaux. D'une part, son incorporation dans les micelles de  $R_7^F(EO)_8$  favorise la **structuration** des mésopores. En effet, l'addition de fluorocarbure conduit à la formation de structures organisées selon une symétrie hexagonale, alors que seulement des structures vermiformes sont obtenues en absence d'huile. D'autre part, le fluorocarbure agit comme **agent gonflant** pour augmenter la taille des pores.

La synthèse des matériaux mésoporeux dans les conditions où nous travaillons est basée sur le Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM) [47, 87, 88], puisque la préparation se fait à partir de micelles ou de microémulsions. Cependant, l'obtention de

matériaux à structures vermiformes à partir de micelles de  $R_7^F(EO)_8$  indique que le mécanisme coopératif d'autoassemblage est perturbé. Les travaux de Xiao *et al.* [89], basés sur la préparation des matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs fluorés non ioniques de formule  $C_5^F F_{11} C_2 H_4 (EO)_{10}$  [59a] et  $C_6^F F_{13} C_2 H_4 (EO)_{14}$  [59b], montrent que des structures organisées sont obtenues seulement après l'addition du triméthylbenzène dans la solution micellaire. Pour expliquer la transition d'une mésostructure vermiforme vers une mésostructure hexagonale, les auteurs considèrent la modification du rapport entre les volumes de la partie hydrophile  $V_H$  et de la partie hydrophobe  $V_L$  du tensioactif. En raison de l'hydrophobie et de l'oléophobie des composés fluorés, les auteurs suggèrent que les molécules de TMB doivent interagir avec la partie hydrogénée du tensioactif et qu'elles se placent à l'interface hydrophile/hydrophobe. Après addition du triméthylbenzène, le rapport  $V_H/V_L$  diminue de 1,9 à 1,4 et des structures organisées selon une symétrie hexagonale 2D sont mises en évidence. Ce concept de  $V_H/V_L$  a été introduit par Stucky *et al.* [90] pour une série de tensioactifs hydrogénés et il a été proposé que, pour des valeurs de  $V_H/V_L$  comprises entre 1,0–1,7, les matériaux adoptent des structures hexagonales 2D, tandis que des structures vermiformes (ou hexagonales 3D) sont attendues pour des valeurs comprises entre 1,2 et 2. Les résultats de Xiao *et al.* sont donc en accord avec ces prédictions.

Pour ce qui nous concerne, nous avons calculé le rapport  $V_H/V_L$  du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  ( $V_H = 288$  et  $V_L = 248$  cm<sup>3</sup>/mol) et la valeur obtenue est de 1,1. Bien que cette valeur se trouve dans le domaine où des structures hexagonales devraient être formées, seules des structures vermiformes sont obtenues. Sachant que, du point de vue hydrophobie, un groupement  $CF_2$  est équivalent à 1,7  $CH_2$  [14], nous pouvons supposer que l'échelle utilisée pour les tensioactifs hydrogénés est déplacée avec les tensioactifs fluorés. Prenant en compte cette règle, l'équivalent du  $R_8^F(EO)_9$  est le  $C_{16}EO_{10}$ . Ces deux composés ont un rapport  $V_H/V_L$  égal à 1,4 et des travaux réalisés au laboratoire montrent qu'ils conduisent à la formation de matériaux structurés [57]. Cependant, ce concept n'est pas applicable dans le cas du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  utilisé dans ce travail. De plus, l'addition de la perfluorodécane, conduisant à une diminution du rapport  $V_H/V_L$ , des matériaux vermiformes devraient être obtenus en sa présence. Ces résultats montrent donc que si ce rapport  $V_H/V_L$  doit être pris en compte, ce paramètre n'est pas le seul à devoir être considéré pour obtenir des matériaux structurés. L'examen des diagrammes binaire (fig. 2a) et pseudobinaire à  $R=3$  (fig. 9) met en évidence que le point de trouble, situé à 19°C, se déplace vers les plus hautes températures par

addition de perfluorodécane. Lorsque la concentration en perfluorodécane atteint 50%, le point de trouble est à 75°C. Ce déplacement de la courbe du point de trouble vers les hautes températures semble être favorable à l'obtention de structures organisées.

Quant au **mécanisme de gonflement** des mésopores, il est attribué au gonflement des micelles de tensioactif par solubilisation de la perfluorodécane. La formation de microémulsions de perfluorodécane conduit à des gouttelettes dont la taille augmente avec la teneur en perfluorodécane. Le diamètre des pores atteint 7,3 nm lorsque la concentration en perfluorodécane est de 12%. De façon générale, il est vraisemblable que l'augmentation de la taille des pores des matériaux soit reliée à l'augmentation de la taille des micelles et des gouttelettes de microémulsion. Lorsque la teneur en perfluorodécane est ajustée à la température, de façon à se trouver dans le domaine d'existence de la microémulsion, la taille des gouttelettes de la microémulsion devient importante et il y a progressivement une déstructuration du matériau qui peut être due à des restrictions stériques.

*En résumé, la solubilisation de la perfluorodécane dans les micelles de  $R_7^F(EO)_8$  conduit à la formation de matériaux organisés selon une symétrie hexagonale. L'addition de la perfluorodécane déplace la courbe du point de trouble vers les hautes températures et cette situation semble favoriser la formation de matériaux mésoporeux organisés. Pour vérifier cette hypothèse, l'étude de la solubilisation de divers fluorocarbures a ensuite été envisagée.*

## C. Solubilisation de divers fluorocarbures dans le système à base de $C_7^F F_{15} C_2 H_4 (EO)_8$ . Effet sur les caractéristiques des matériaux

Les données de la littérature montrent que la solubilisation d'huile dans un système à base de tensioactifs non ioniques est sensible à la structure moléculaire de l'huile qu'elle soit hydrogénée (cas des tensioactifs hydrogénés) [10, 11, 13] ou fluorée (cas des tensioactifs fluorés) [14, 15, 19].

*N.B.* Pour réaliser cette étude nous avons utilisé le lot n°2 du tensioactif  $R_7^F (EO)_8$ .

### I. Diagrammes de phase

#### 1. Diagrammes pseudobinaires

Afin d'examiner l'influence de la structure moléculaire de l'huile sur la structure des matériaux mésoporeux, nous avons étudié la solubilisation de quatre fluorocarbures dans le système  $R_7^F (EO)_8$ /eau. En plus de la perfluorodécane ( $C_{10}F_{18}$ ) qui présente deux cycles, nous avons utilisé le perfluorooctane ( $C_8F_{18}$ ) qui comporte une chaîne linéaire saturée, le bis (F-alkyl) éthène ( $C_{10}H_2F_{18}$ ), molécule linéaire ayant une insaturation au milieu de la chaîne et le perfluorooctylbromure ( $C_8F_{17}Br$ ), molécule linéaire portant un atome de brome terminal. L'incorporation des différents fluorocarbures pour le rapport eau/tensioactif égal à 3 a été déterminée en traçant les diagrammes pseudobinaires (fig. 17). Rappelons que le domaine de microémulsion est limité par la courbe de solubilisation (courbe inférieure) et la courbe de point de trouble (courbe supérieure). On note que la courbe du point de trouble se déplace vers les basses températures selon la séquence : PFO > PFD >  $C_4=C_4$  > PFOBr. La comparaison des systèmes à base de PFO et de PFOBr permet de constater le rôle particulier joué par l'atome de brome qui déplace le diagramme vers de très basses températures. Par exemple, pour solubiliser 20% de PFO, il faut atteindre une température de 75°C, tandis que la même teneur de PFOBr est solubilisée dès 30°C. Cet effet du PFOBr a été rapporté dans la littérature et a été relié à son degré de lipophilie apporté par l'atome de brome (plus élevé que celui des autres fluorocarbures et notamment du perfluorooctane) [91]. D'autre part, une structure cyclique (PFD) et la présence d'une insaturation ( $C_4=C_4$ ) ont pour effet de déplacer la courbe de point de trouble vers les basses températures comparé au PFO et l'on pourrait s'attendre à une différence encore plus importante avec le fluorocarbure à dix carbones saturés, le perfluorodécane.

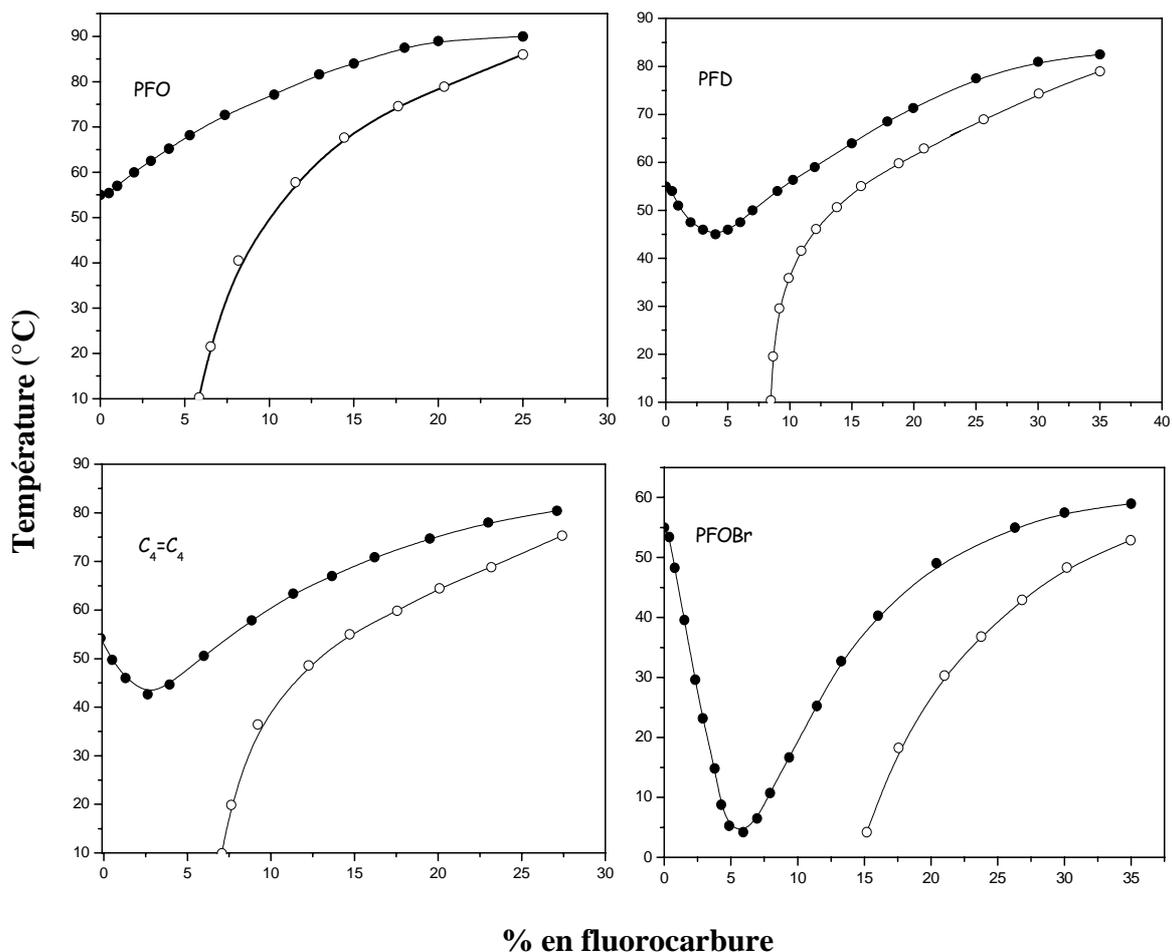
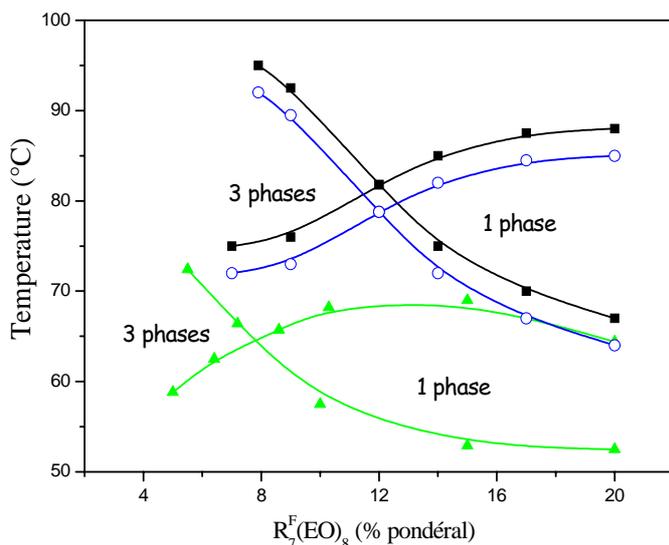


Figure 17. Diagrammes pseudobinaires des systèmes  $R_7^F (EO)_8$ /eau/fluorocarbure établis à  $R=3$

## 2. Détermination de la température d'inversion de phase (PIT)

Nous avons ensuite déterminé la PIT de ces systèmes ternaires à partir des diagrammes de poisson. Rappelons qu'il s'agit de trouver, pour le rapport huile/eau égal à 1, la température pour laquelle on obtient une microémulsion avec la quantité minimale de tensioactif (cf. chapitre 1). Ces diagrammes sont rapportés sur la figure 18 et les PIT évaluées pour les trois systèmes sont d'environ 82°C pour la PFD, 78°C pour le C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> et 65°C pour le PFOBr. Pour ce qui concerne le PFO, nous n'avons pas observé de formation de système monophasique dans toute la gamme de températures examinées, c'est-à-dire entre 10 et 90°C. Ainsi, la PIT du système à base de PFO a une valeur supérieure à 90°C. Les systèmes à base de PFD et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> ont des PIT très proches, celle du système à base de C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> étant légèrement plus basse. En accord avec le diagramme pseudobinaire (fig. 17), le système à base de PFOBr présente la PIT la plus faible. En prenant une valeur de HLB de 9,6, pour le tensioactif

$R_7^F(EO)_8$  déterminée selon l'équation de Griffin, les valeurs théoriques de la PIT, déterminées à partir de la formule (5) chapitre 1, sont de 86°C pour le PFO, 83°C pour la PFD ainsi que pour le  $C_4=C_4$  et 67°C pour le PFOBr. Les valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs de PIT suivent la séquence : PFO > PFD >  $C_4=C_4$  > PFOBr.



**Figure 18.** Détermination de la PIT des systèmes ternaires  $R_7^F(EO)_8$ /eau/fluorocarbure pour le rapport fluorocarbure/eau égal à 1.

■ PFD, ○  $C_4=C_4$ , et ▲ PFOBr

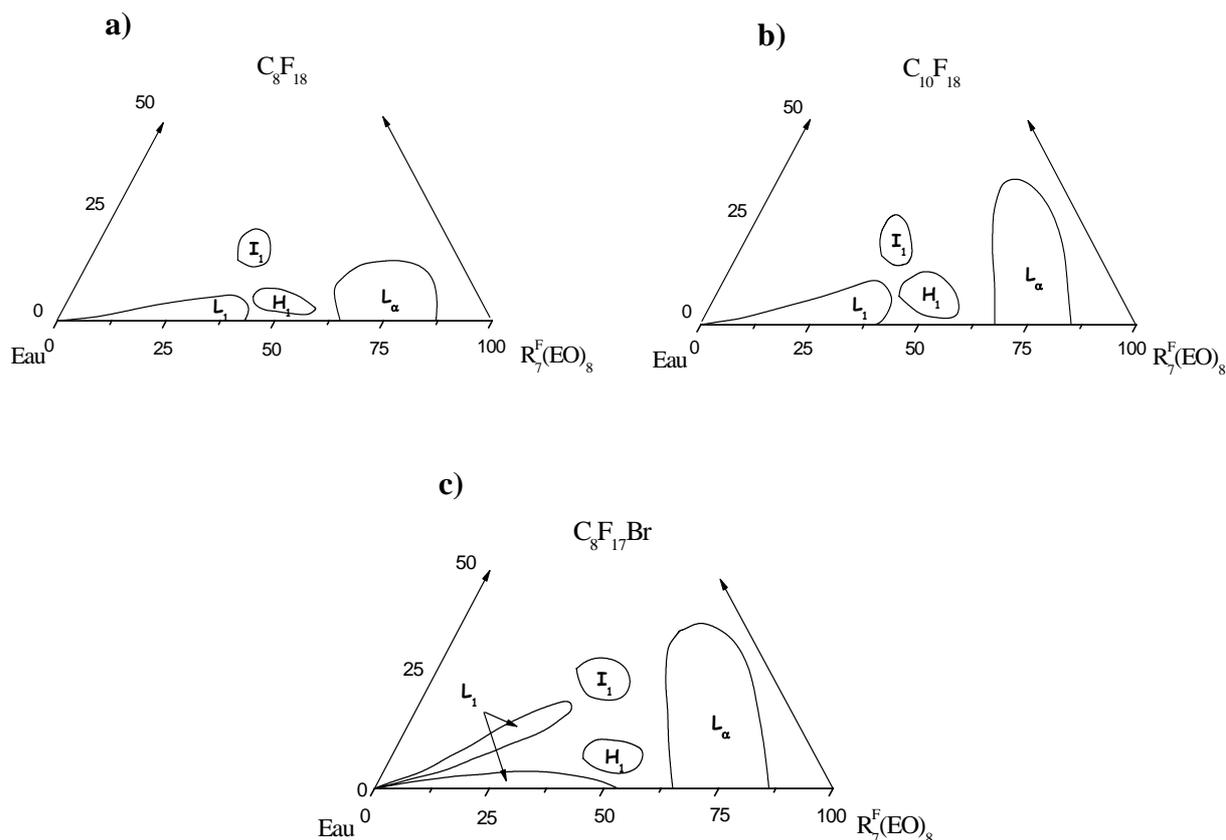
Ces différentes valeurs mesurées et calculées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	PFO	PFD	$C_4=C_4$	PFOBr
ECN	8	6	6	-2
PIT expérimentale (°C)	>90	82	78	65
PIT calculée (°C)	86	83	83	67

**Tableau 2.** Valeurs de ECN et de PIT estimées pour les quatre fluorocarbures.

### 3. Diagrammes ternaires $R_7^F(EO)_8$ /eau/fluorocarbure à 20°C

En relation avec la préparation des matériaux, l'étude du comportement de phase du tensioactif en présence d'eau et d'huile est limitée à des concentrations en fluorocarbure inférieures à 20%. La figure 19 présente les diagrammes de phase ternaires établis à 20°C avec les trois fluorocarbures. Le système à base de  $C_4=C_4$  n'a pas été étudié puisque les diagrammes pseudobinaires montrent que son comportement est similaire à celui du système à base de perfluorodécane.



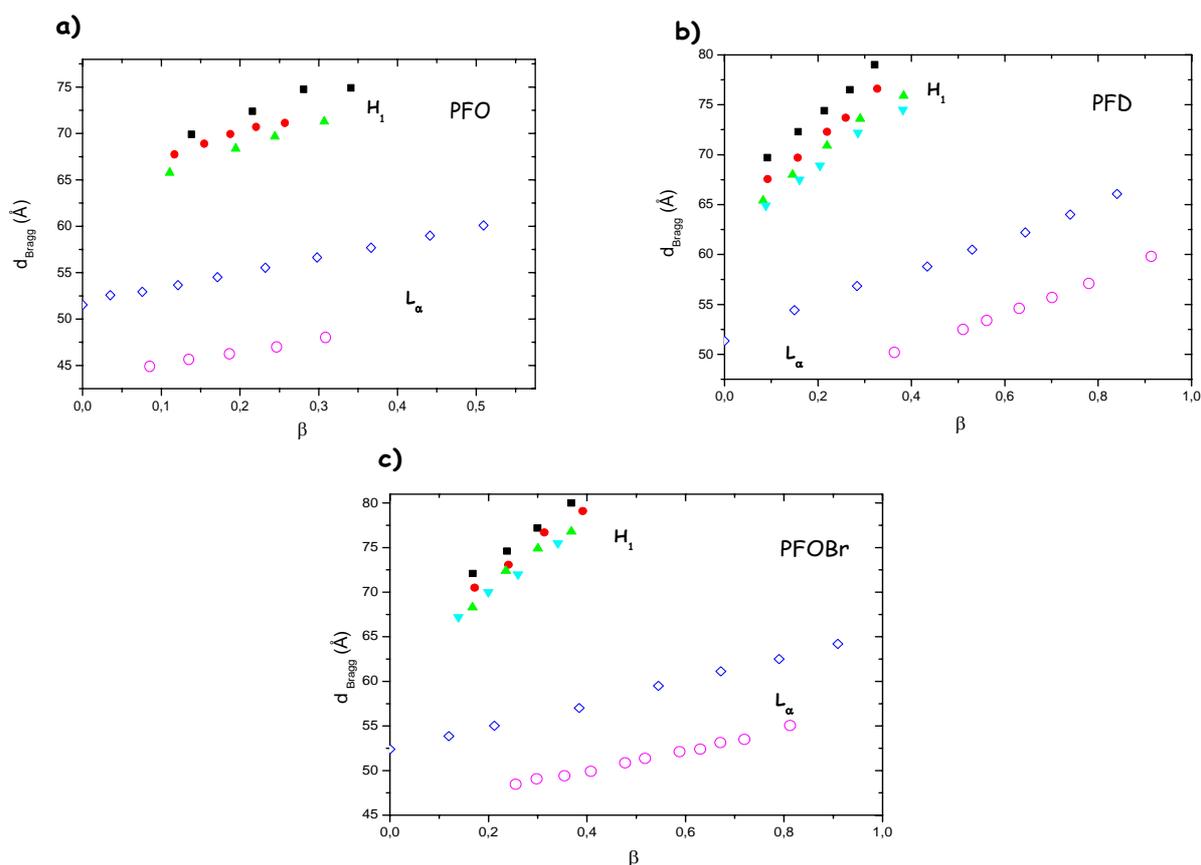
**Figure 19.** Diagrammes de phase des systèmes ternaires  $R_7^F(EO)_8$ /eau/fluorocarbure établis à  $20^\circ\text{C}$  avec a) PFO ( $C_8F_{18}$ ), b) PFD ( $C_{10}F_{18}$ ) et c) PFOBr ( $C_8F_{17}Br$ ).

Nous constatons que les trois systèmes présentent la même séquence de phase et que l'addition de fluorocarbure conduit à la formation d'une phase cristal liquide hexagonale ( $H_1$ ) et d'une phase cristal liquide cubique ( $I_1$ ). Par exemple, dans le cas du PFO (fig. 19a), le domaine d'existence de la phase hexagonale  $H_1$  est limité entre 2% et 8% de fluorocarbure et celui de la phase cubique  $I_1$  entre 12% et 22% en fluorocarbure. La transition de phase  $H_1$ - $I_1$  a été étudiée par Kunieda *et al.* [92] dans les systèmes à base de tensioactif  $C_{12}EO_7$  après solubilisation du décane. A partir des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles, cette transition a été associée au gonflement des canaux cylindriques par l'huile, ce qui conduit à une transition vers des micelles sphériques agencées selon une symétrie cubique. Par ailleurs, concernant le domaine de phase micellaire directe, nous pouvons noter qu'à  $20^\circ\text{C}$ , les micelles peuvent incorporer jusqu'à 9% de PFO (fig. 19a) et ce taux est augmenté lorsqu'il s'agit de la PFD puisque son incorporation maximum atteint 15% (fig. 19b). Le système à base de PFOBr présente un comportement différent. Les micelles incorporent jusqu'à 4% de fluorocarbure puis, pour des teneurs plus élevées, un domaine de

microémulsion, joignant le coin riche en eau, apparaît. Cette microémulsion peut incorporer jusqu'à 24% de PFOBr à 20°C (fig. 19c). De la même manière, des quantités plus importantes de PFD (35,5%) et de PFOBr (38,4%) sont incorporées dans la phase lamellaire, comparées aux 14,8% pour le système à base de PFO. Ainsi, à 20°C, la solubilisation d'huile dans le système  $R_7^F(EO)_8$ /eau varie selon l'ordre PFO < PFD < PFOBr.

## II. Etude structurale des phases cristal liquide lamellaire et hexagonale

Les paramètres structuraux des phases lamellaire et hexagonale ont été déterminés en utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles pour différents rapports eau/ $R_7^F(EO)_8$ . L'évolution de la distance de Bragg ( $d_{\text{Bragg}}$ ) en fonction de  $\beta$ , le nombre de molécules de fluorocarbure par molécule de tensioactif, est présenté sur la figure 20.



**Figure 20.** Evolution de la distance de Bragg dans la phase hexagonale  $H_1$  (symboles pleins) et dans la phase lamellaire  $L_\alpha$  (symboles vides) en fonction de  $\beta$ , le nombre de molécules de fluorocarbure par molécule de tensioactif pour différents rapports eau/ $R_7^F(EO)_8$  :  $R=1$ (■),  $R=0,91$ (●),  $R=0,82$ (▲),  $R=0,75$ (▼),  $R=0,25$ (◇),  $R=0,11$ (○). a) PFO, b) PFD, c) PFOBr

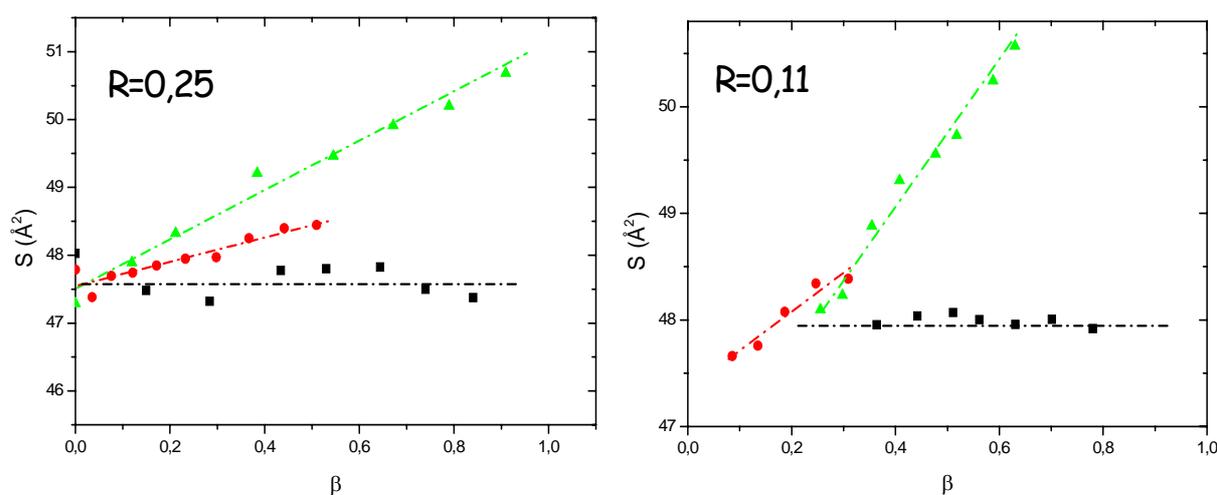
On constate que, quelle que soit la phase cristal liquide, la distance de Bragg augmente linéairement avec la teneur en fluorocarbure, jusqu'au gonflement maximum de la phase cristal liquide. Au-delà de cette limite, la structure rejette l'excès de fluorocarbure et la distance de répétition  $d_{\text{Bragg}}$  reste constante. Par exemple, dans la phase hexagonale, pour  $R=1$  (carreaux pleins) cette limite est obtenue pour  $\beta = 0,28, 0,32$  et  $0,36$ , donnant lieu à un  $d_{\text{max}}$  de gonflement de  $74,8, 79,2$  et  $80,1 \text{ \AA}$  avec PFO, PFD et PFOBr, respectivement.

### 1. Phase lamellaire

Le schéma d'une phase lamellaire a été présenté sur la figure 4 de ce chapitre. Notons qu'en présence d'un fluorocarbure, la distance de répétition correspond à l'épaisseur de la bicouche de tensioactif séparée, en plus du film d'eau, par un film d'huile. A partir de l'équation (2) donnée au début de ce chapitre, on peut calculer la surface par tête polaire en introduisant  $\beta$ , le nombre de molécules d'huile par molécules de tensioactif, et  $V_H$ , le volume molaire de l'huile, pour tenir compte du fluorocarbure incorporé.

$$S = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H)}{N_A d} \quad (4)$$

Rappelons que  $V_{TA}$ ,  $V_E$  et  $V_H$  sont les volumes molaires de tensioactif ( $V_{TA}=551 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), de l'eau ( $V_E=18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) et de l'huile ( $V_H=247 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (PFO),  $237 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (PFD) et  $256 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (PFOBr)). Rappelons aussi qu'en l'absence d'huile, nous avons montré que  $S$  reste constante et égale à  $(47,5 \pm 1) \text{ \AA}^2$  dans le domaine de la phase lamellaire (cf. fig. 6).



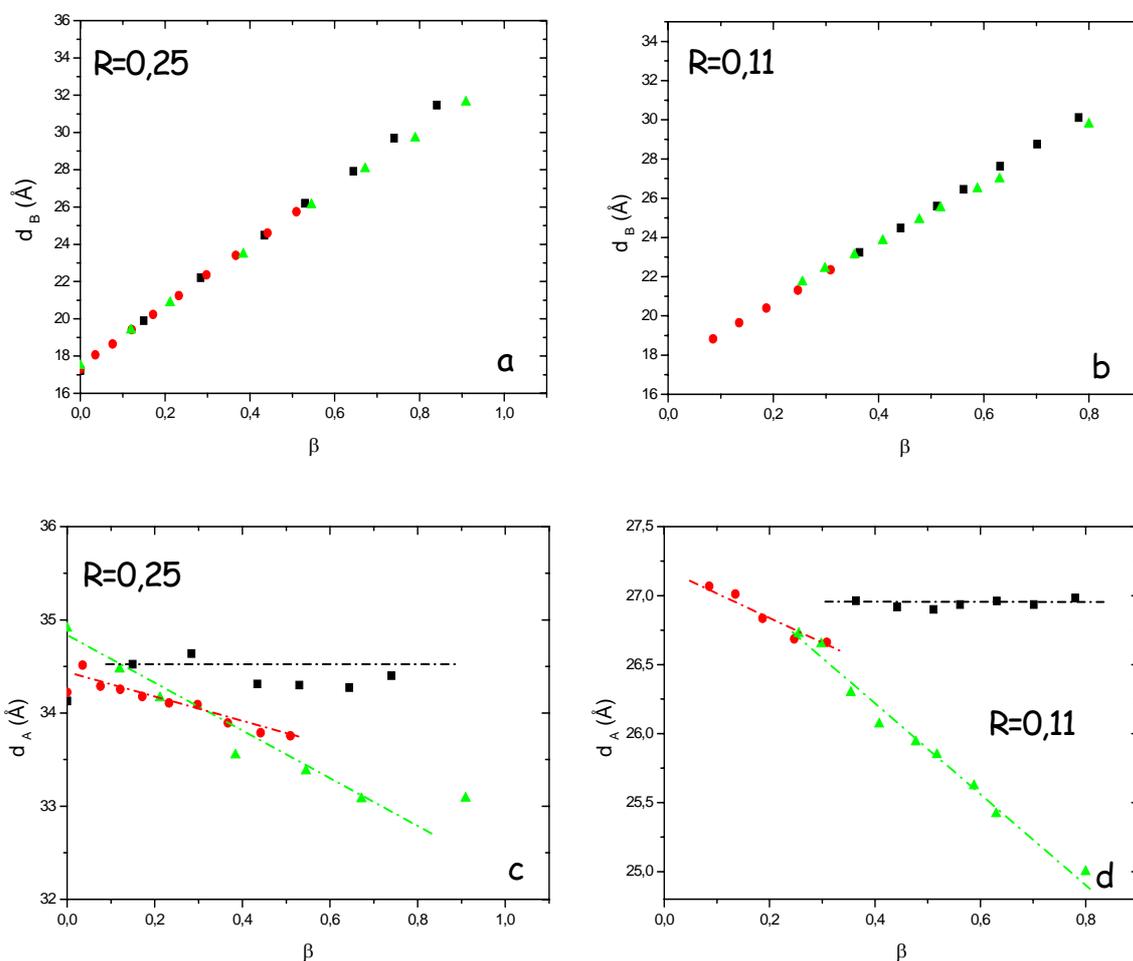
**Figure 21.** Phase cristal liquide lamellaire. Evolution de la surface par tête polaire  $S$  en fonction de  $\beta$  pour  $R=0,25$  et  $R=0,11$  et en fonction de la nature du fluorocarbure PFO (●), PFD (■) et PFOBr (▲).

L'addition de la PFD ne modifie pas la surface par tête polaire. On observe, en revanche, une légère augmentation de  $S$  avec l'addition du PFO de 47,5 à 48,5 Å<sup>2</sup>. Cette augmentation de  $S$  devient plus marquée avec le PFOBr (de 47,5 à 50,7 Å<sup>2</sup>).

L'épaisseur hydrophobe  $d_B$ , peut être calculée à partir de la relation :

$$d_B = \frac{2(V_B + \beta V_H)}{N_A S} \quad (5)$$

où  $V_B$  est le volume molaire de la partie hydrophobe de tensioactif ( $V_B=248$  cm<sup>3</sup>/mol). Quels que soient le rapport  $R$  et le fluorocarbure utilisé,  $d_B$  augmente linéairement avec  $\beta$  (fig. 22a, b).



**Figure 22.** Phase lamellaire  $L_{\alpha}$ . Evolution de l'épaisseur hydrophobe  $d_B$  pour  $R=0,25$  (a) et  $R=0,11$  (b) et de l'épaisseur hydrophile  $d_A$  pour  $R=0,25$  (c) et  $R=0,11$  (d) pour les trois fluorocarbures : PFO (●), PFD (■) et PFOBr (▲).

Ces seules données ne nous permettent pas de différencier l'épaisseur des chaînes hydrophobes de l'épaisseur du film d'huile. L'extrapolation de la valeur de  $d_B$  à  $\beta = 0$  donne

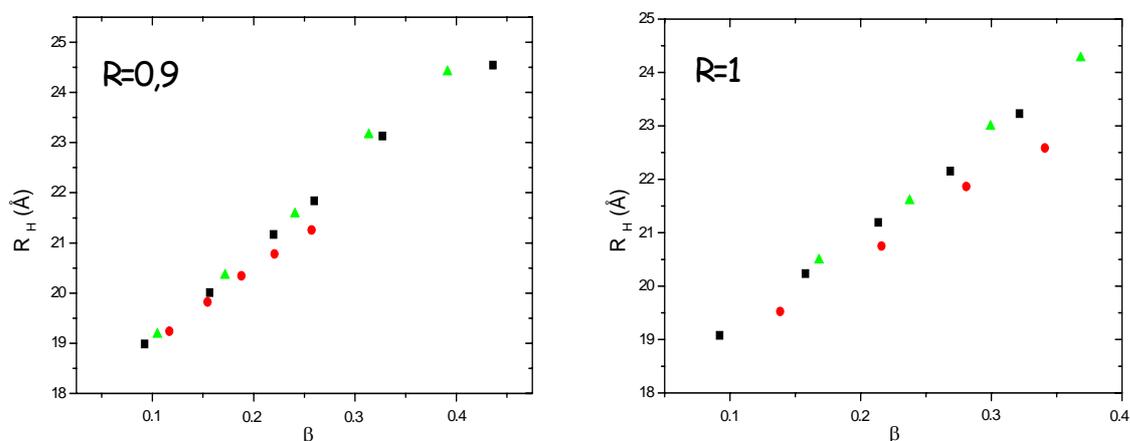
$d_B = (17,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$  et nous ramène à un système eau/tensioactif. Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement dans la phase lamellaire (fig. 5). Dans ce cas, la longueur des chaînes hydrophobes de tensioactif est estimée à  $8,7 \text{ \AA}$ . On retrouve donc que les chaînes hydrophobes sont semi-repliées en absence de fluorocarbure. L'évolution de l'épaisseur hydrophile  $d_A$ , calculée à partir de la relation  $d_A = d - d_B$ , est présentée sur la figure 22 c, d. Elle reste pratiquement constante à  $34,5 \text{ \AA}$  pour  $R=0,25$  et à  $26,9 \text{ \AA}$  pour  $R=0,11$  avec l'incorporation de la PFD, suggérant que les molécules de perfluorodécane forment préférentiellement un film qui sépare les deux couches de chaînes hydrophobes. En revanche,  $d_A$  diminue avec l'incorporation de PFO (de  $34,5$  à  $33,7 \text{ \AA}$  pour  $R=0,25$  et de  $27,1$  à  $26,7 \text{ \AA}$  pour  $R=0,11$ ) et de PFOBr (de  $34,9$  à  $33,1 \text{ \AA}$  pour  $R=0,25$  et de  $26,8$  à  $25 \text{ \AA}$  pour  $R=0,11$ ). Ce résultat, associé à l'augmentation de la surface par tête polaire, traduit que dans ce cas, l'huile forme un film mais pénètre aussi entre les chaînes hydrophobes du tensioactif.

## 2. Phase hexagonale

En se basant sur des considérations géométriques, il est possible de calculer le rayon hydrophobe des cylindres de la phase hexagonale ainsi que la surface par tête polaire. La position du premier pic de réflexion dans le cas de la phase  $H_1$  est reliée au rayon hydrophobe  $R_H$  par la relation [1]:

$$\frac{V_B + \beta V_H}{V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H} = \frac{\sqrt{3}\pi R_H^2}{2d^2} \quad (6)$$

où  $R_H$  est le rayon du cœur hydrophobe des cylindres. Sur la figure 23, nous présentons l'évolution du rayon hydrophobe  $R_H$  en fonction de  $\beta$  pour deux valeurs du rapport  $R$ .

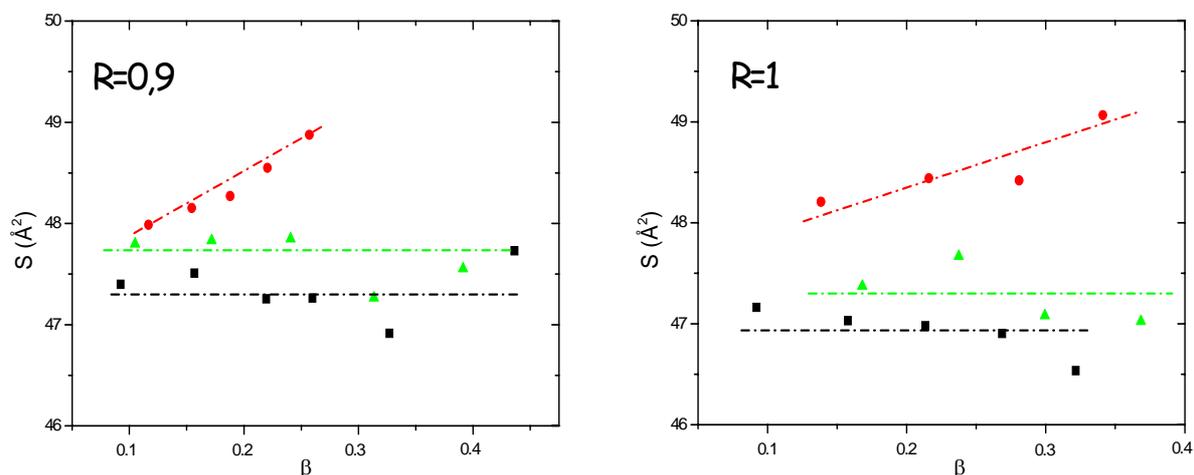


**Figure 23.** Phase cristal liquide hexagonale. Evolution du rayon hydrophobe  $R_H$  en fonction de  $\beta$  pour  $R=0,9$ , et  $R=1$ . PFO (●), PFD (■) et PFOBr (▲).

Nous constatons qu'il y a une augmentation de  $R_H$  avec l'incorporation du fluorocarbure. La surface occupée par tête polaire de tensioactif peut alors être déduite à partir de la relation :

$$S = \frac{2(V_B + \beta V_H)}{N_A R_H} \quad (7)$$

L'évolution de  $S$  avec  $\beta$ , pour les trois fluorocarbures, est présentée sur la figure 24. On note que  $S$  reste à peu près constante avec l'addition de la PFD et du PFOBr ( $S = 47,5 \pm 1$ )  $\text{\AA}^2$ , alors qu'elle augmente légèrement de (47,5 à  $49 \pm 1$ )  $\text{\AA}^2$  avec l'incorporation de PFO. En supposant que la conformation de la chaîne hydrophobe en présence d'huile reste inchangée par rapport à celle observée dans le système binaire  $R_7^F(EO)_8$ /eau, les valeurs de  $S$  obtenues suggèrent que la PFD et le PFOBr se solubilisent essentiellement au cœur des cylindres tandis que les molécules de PFO pénètrent également dans le film interfacial entre les chaînes hydrophobes de tensioactif.

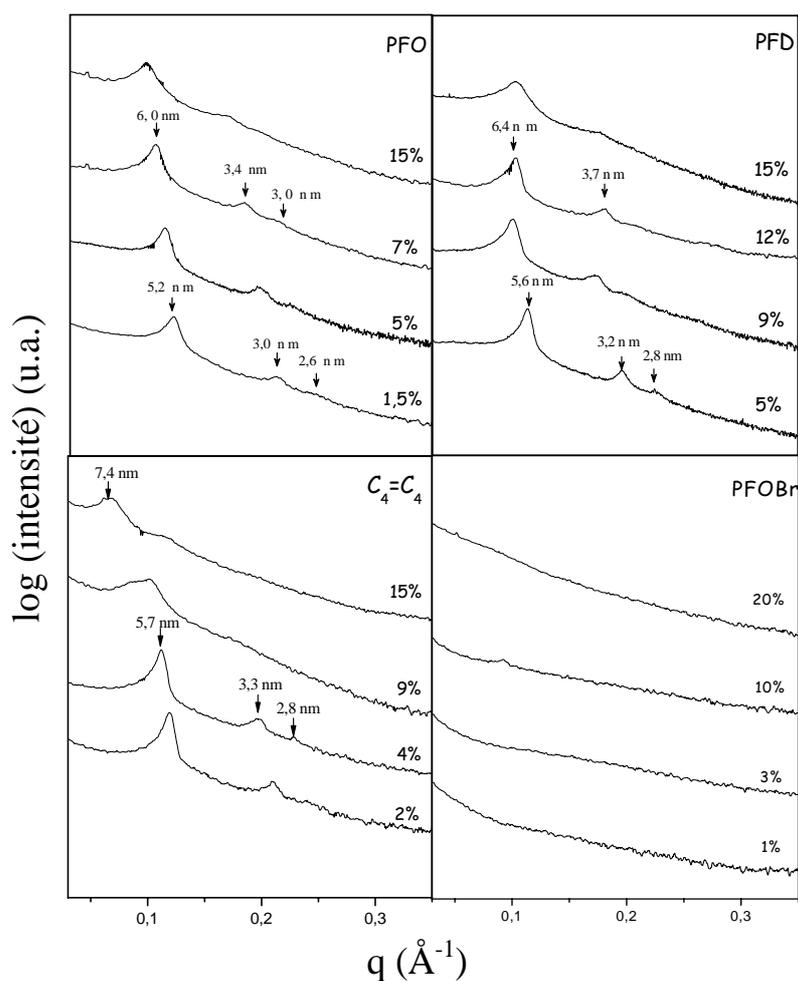


**Figure 24.** Phase cristal liquide hexagonale. Evolution de la surface par tête polaire  $S$  en fonction de  $\beta$  pour  $R=0,9$  et  $R=1$ . PFO (●), PFD (■) et PFOBr (▲).

En résumé, le comportement de phase du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  dans l'eau, en présence de plusieurs fluorocarbures, montre qu'à  $20^\circ\text{C}$ , la solubilisation évolue selon l'ordre :  $\text{PFO} < \text{C}_4=\text{C}_4 < \text{PFD} < \text{PFOBr}$ . De façon inverse, la courbe du point de trouble est déplacée vers les hautes températures selon l'ordre :  $\text{PFO} > \text{PFD} > \text{C}_4=\text{C}_4 > \text{PFOBr}$ . Cette séquence est en accord avec les valeurs des températures d'inversion de phase de ces différents systèmes. Dans la phase hexagonale, la PFD et le PFOBr forment un cœur d'huile au centre des cylindres tandis qu'avec le PFO, il y a solubilisation au cœur des cylindres et pénétration entre les chaînes du tensioactif. Dans la phase lamellaire, les mêmes tendances sont retrouvées pour la PFD et le PFO, tandis que le PFOBr ne forme pas qu'un film d'huile, il pénètre aussi dans le film interfacial entre les chaînes hydrophobes de tensioactif.

### III. Effet de la structure moléculaire du fluorocarbure sur les caractéristiques des matériaux poreux

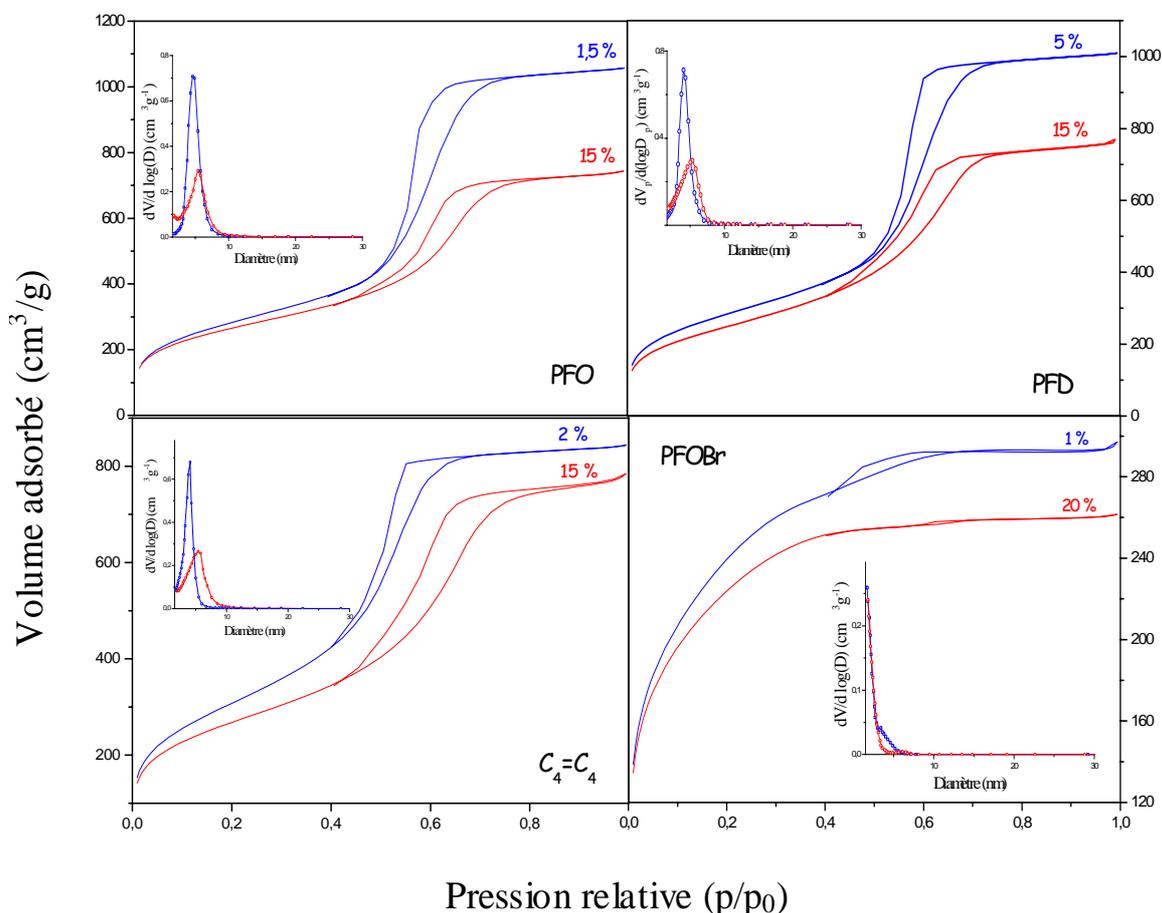
Les matériaux sont préparés à partir de solutions de tensioactif dont le rapport eau/ $R_7^F(EO)_8$  est fixé à 3 et la teneur en fluorocarbure varie entre 0 et 20% (fig. 25). Le TMOS est ajout à ces solutions à 40°C si bien que l'on obtient soit une microémulsion, soit un système biphasique selon la teneur en huile.



**Figure 25.** Spectres de diffraction rayons X des échantillons préparés avec les quatre fluorocarbures.  $T_{\text{milieu réactionnel}} = 40^\circ\text{C}$

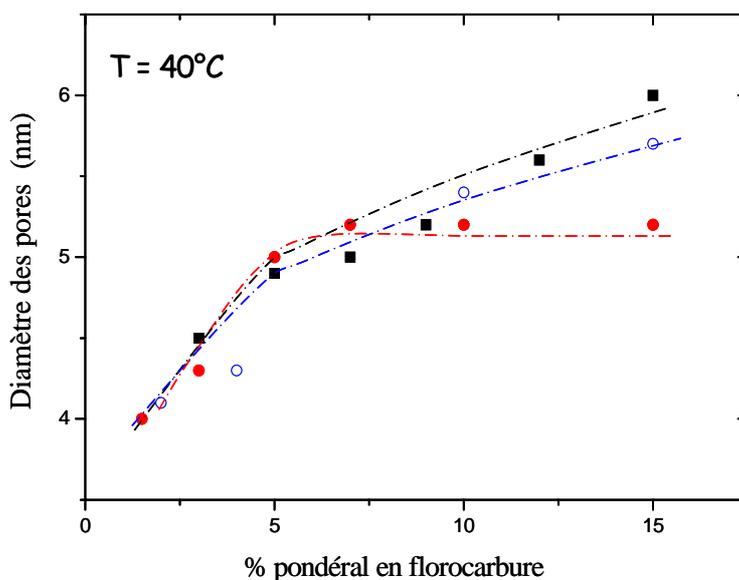
Rappelons que les matériaux mésoporeux préparés en l'absence de fluorocarbure présentent une structure vermiforme que ce soit avec le lot n°1 ou avec le lot n°2 de  $R_7^F(EO)_8$ . Une différence est cependant notée sur le diamètre des pores. Pour les matériaux préparés avec le lot n°2 de  $R_7^F(EO)_8$  ( $R=3$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ) il est centré à 3,8 nm et la surface

spécifique est de  $1030 \text{ m}^2/\text{g}$ . Comme observé avec la PFD, après l'addition d'environ 1,5% de PFO, les spectres présentent trois réflexions dont les positions relatives à la première réflexion sont en accord avec une symétrie hexagonale. Cette symétrie est conservée jusqu'à 15% de PFO bien que, dans ces conditions, le PFO soit en excès avec la microémulsion. Dans le cas du  $C_4=C_4$ , des matériaux organisés selon une symétrie hexagonale sont aussi obtenus mais, dès 9%, le matériau tend vers une structure vermiforme. En revanche, les spectres des matériaux préparés à partir du PFOBr ne présentent aucune réflexion. Dans ce cas, l'arrangement des canaux est aléatoire quelle que soit la teneur en fluorocarbure, ce qui suggère que l'incorporation du PFOBr conduit à une déstructuration du matériau. Les isothermes typiques observées sont présentées sur la figure 26 avec les distributions de la taille des pores en encart.



**Figure 26.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores (encart) des matériaux préparés avec les quatre fluorocarbures. Le TMOS est ajouté à  $40^\circ\text{C}$ .

Dans les systèmes à base de PFO, PFD et  $C_4=C_4$ , des isothermes de type IV, avec une hystérésis  $H_1$  selon la classification BDDT, sont obtenues sur toute la gamme de concentrations en fluorocarbure examinée. La distribution de la taille des pores est étroite et son maximum est déplacé de 3,8 nm à 5,2 nm avec le PFO, à 5,7 nm avec le  $C_4=C_4$  et à 6 nm avec la PFD pour des concentrations allant jusqu'à 15% en fluorocarbure (fig. 27).



**Figure 27.** Evolution de la taille des pores des matériaux préparés avec les trois fluorocarbures PFO (●), PFD (■) et  $C_4=C_4$  (○).

En revanche, les matériaux obtenus à partir du système à base de PFOBr présentent des isothermes intermédiaires entre type I et type IV. Selon Dubinin *et al.* [93], ce type d'isotherme est caractéristique de matériaux supermicroporeux, c'est-à-dire que la taille des pores est située à la limite entre le régime microporeux et le régime mésoporeux. La distribution de la taille des pores montre, en effet, que le maximum est situé à des valeurs inférieures à 1,7 nm. Quel que soit le fluorocarbure, les matériaux présentent une surface spécifique élevée (tableau 3 page suivante). Les valeurs du paramètre de maille, déterminées à partir de la relation  $a_0=2d/\sqrt{3}$ , permettent de calculer l'épaisseur de la paroi. Celle-ci reste pratiquement constante.

Huile	%	Structure	d (nm)	a <sub>0</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>pores</sub> (nm)	Épaisseur parois (nm)
	0	vermiforme	-	-	1030	3,8	-
<b>PFO</b>	1,5	hexagonale	5,2	6,0	1002	4,3	1,7
	3	hexagonale	5,3	6,1	1038	4	2,1
	5	hexagonale	5,5	6,3	1009	5	1,3
	7	hexagonale	6,0	6,9	1033	5,2	1,7
	15	hexagonale	6,1	7,0	1002	5,2	1,8
<b>PFD</b>	3	hexagonale	5,3	6,1	1018	4,6	1,5
	5	hexagonale	5,6	6,5	1038	4,7	1,8
	7	hexagonale	5,8	6,7	1029	4,9	1,8
	9	hexagonale	6,3	7,3	1000	5,1	2,2
	15	hexagonale	7	8	1016	6	2
<b>C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub></b>	2	hexagonale	5,3	6,1	1130	4,1	2
	4	hexagonale	5,7	6,6	1092	4,3	2,3
	9	hexagonale - vermiforme	6,2	-	967	5,3	-
	15	hexagonale - vermiforme	7,4	-	906	5,7	-
<b>PFOBr</b>	1	aléatoire	-	-	840	-	-
	3	aléatoire	-	-	834	-	-
	10	aléatoire	-	-	775	-	-
	15	aléatoire	-	-	760	-	-
	20	aléatoire	-	-	793	-	-

**Tableau 3.** Propriétés structurales et texturales des matériaux préparés avec les différents fluorocarbures (TMOS ajouté à 40°C) : structure, distance de répétition (d), paramètre de maille (a<sub>0</sub>), surface spécifique (S<sub>BET</sub>), diamètre des pores (D<sub>pores</sub>) et épaisseur des parois.

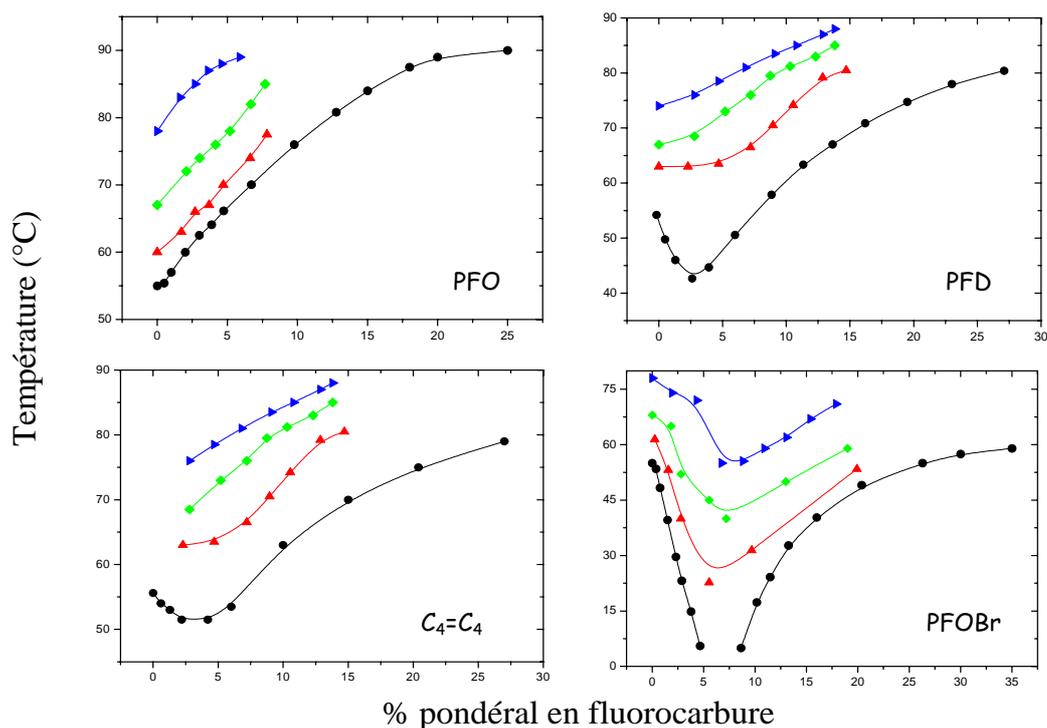
#### IV. Discussion

L'incorporation du PFO, de la PFD et du C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> engendre la formation d'un réseau hexagonal des mésopores et un accroissement de la taille des pores. Par contre, l'addition du PFOBr n'a aucune influence sur la structure des matériaux et seuls des composés supermicroporeux sont obtenus. Considérant les diagrammes pseudobinaires, l'addition de PFO, PFD et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> a pour effet de déplacer la courbe de point de trouble vers les hautes

températures (fig. 17). En effet, pour un rapport eau/ $R_7^F(EO)_8 = 3$ , proportion utilisée pour la synthèse des matériaux, la température de point de trouble varie de 55°C à 90°C, 82°C et 78°C lorsque PFO, PFD et  $C_4=C_4$  sont respectivement ajoutés. Par contre, en ce qui concerne le PFOBr, la situation est différente. L'ajout de ce fluorocarbure déplace d'abord la courbe de point de trouble vers les basses températures, jusqu'à 5°C puis, à partir de 6,1% de PFOBr, elle se déplace vers les hautes températures au-dessus de 60°C au maximum d'incorporation. La différence de comportement entre ces divers fluorocarbures confirme les résultats obtenus précédemment en utilisant le lot n° 1 de tensioactif  $R_7^F(EO)_8$ , c'est-à-dire que la formation de la mésostructure hexagonale est favorisée lorsque la courbe de point de trouble est déplacé vers les plus hautes températures. En d'autres mots, les matériaux mésoporeux sont plus structurés lorsque la PIT du système ternaire, dépendant de la nature du fluorocarbure, est élevée. Cette situation est défavorable à la formation de mésopores structurés. **Ainsi le mécanisme coopératif d'autoassemblage est perturbé dans des systèmes qui présentent une courbe de point de trouble trop basse ou une PIT trop faible.** Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par Kipkemboi *et al.* [94]. Ces travaux, qui sont basés sur la préparation de matériaux mésoporeux à partir de polymères de type Pluronic  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$ , ont montré, il y a quelques temps, que lorsque la température du mélange réactionnel est portée à une température au voisinage de la courbe du point de trouble, les matériaux perdent leur structure mais, ce résultat n'a pas été exploité d'avantage.

L'addition de PFO, de PFD et de  $C_4=C_4$  conduit également à un **accroissement de la taille des mésopores**, qui s'explique par un gonflement des micelles de tensioactif. En effet, comme nous l'avons vu au cours de l'étude des systèmes ternaires, ces fluorocarbures peuvent être incorporés dans les micelles de tensioactif.

Jusqu'à présent, dans cette étude nous avons examiné, d'une part le comportement de phase du tensioactif dans l'eau en présence éventuellement d'huile et d'autre part les caractéristiques des matériaux silicatés sans du tensioactif. Il s'avère cependant important de considérer l'effet du méthanol qui se dégage pendant la réaction sur le comportement de phase du tensioactif. En effet, il est connu que l'addition d'alcool modifie le diagramme de phase du tensioactif [10]. Nous avons ainsi, suivi l'évolution de la courbe du point de trouble avec l'addition de méthanol (fig. 28).



**Figure 28.** Diagrammes pseudobinaires établis à  $R=3$  avec les quatre fluorocarbures en présence de différentes concentrations de méthanol : ● 0%, ▲ 2,2% ; ◆ 5,3% ; ► 8%.

On constate que cette courbe se déplace vers les hautes températures au fur et à mesure que la teneur en méthanol augmente, suggérant que la libération du méthanol pendant l'hydrolyse devrait favoriser la structuration des matériaux. Cependant, l'effet seul du méthanol n'est pas suffisant pour obtenir un matériau structuré. En effet, à partir du système binaire, il n'est pas possible de préparer des matériaux organisés et le rapport tensioactif/TMOS = 0,5, lequel impose la quantité de méthanol libérée, est le même que dans le cas du système en présence d'huile.

## V. Conclusion

En conclusion, l'addition de fluorocarbure dans le système  $R_7^F(EO)_8$ /eau permet, selon sa nature, de structurer ou de déstructurer les matériaux mésoporeux. En se basant sur l'étude du comportement de phase, il apparaît que les matériaux mésoporeux **sont d'autant plus structurés que la courbe de point de trouble est déplacée vers les plus hautes températures**. Cette relation entre courbe de point de trouble et structuration des matériaux a été mise en évidence avec le tensioactif fluoré  $R_7^F(EO)_8$ . La généralisation de ce résultat nécessite une étude systématique avec d'autres tensioactifs ayant des HLB différents.

## *Chapitre 4*

### *Matériaux à porosité hiérarchisée préparés*

#### *à partir d'émulsions fluorées*

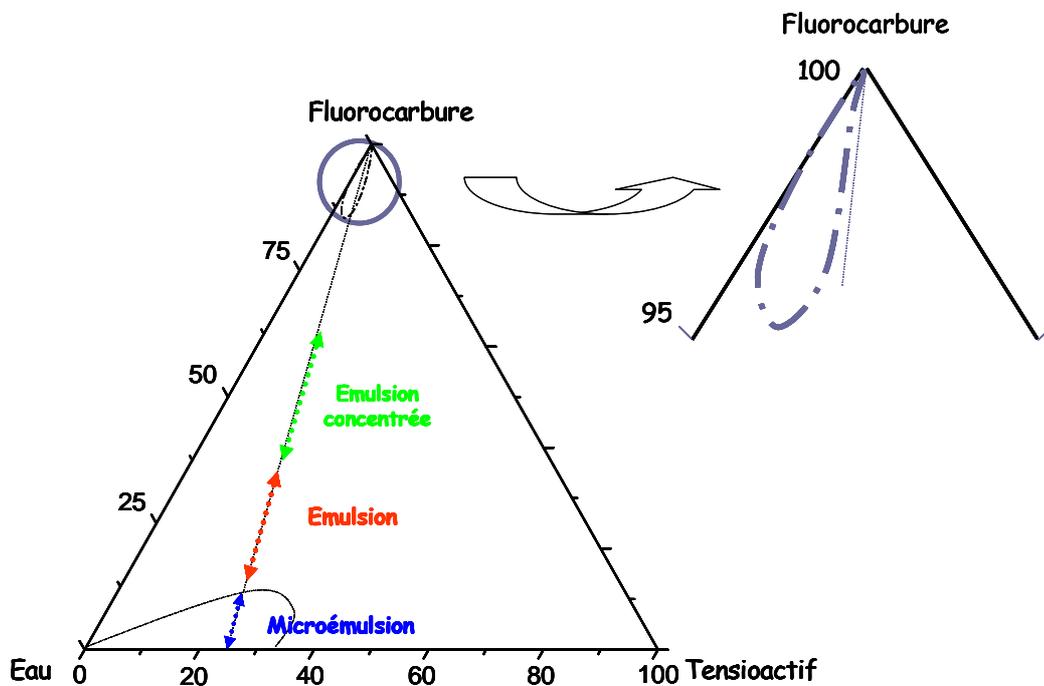
L'un des enjeux pour la conception des matériaux poreux est de mettre au point des systèmes qui présentent une porosité à plusieurs échelles afin d'améliorer le processus diffusionnel de substrats [95, 96]. Il a ainsi été établi que dans le cadre de plusieurs applications l'introduction d'une porosité secondaire à l'échelle macroporeuse améliore la diffusion des réactifs et des produits [97].

De façon générale, la combinaison de porosités sur deux ordres de grandeur nécessite l'utilisation d'une double empreinte. Ainsi, partant d'un système à base de cristaux colloïdaux et de tensioactif, des matériaux à porosité bimodale ont été obtenus [68] par la conjugaison de deux mécanismes : d'une part les sphères de latex servant d'empreinte pour la formation de macropores et d'autre part les molécules de tensioactif jouant le rôle d'agent structurant pour la formation du réseau mésoporeux. Ces deux mécanismes qui agissent simultanément peuvent générer des porosités à deux, voire trois échelles, selon la nature de l'agent structurant utilisé (tensioactif ou polymère) [69, 100].

Alors que des architectures aussi diverses que variées ont été obtenues jusqu'à présent à partir de macroempreintes différentes [63-65, 101], les possibilités d'assemblages moléculaire à base de tensioactif n'ont pas été toutes exploitées. Dans la plupart des cas, les paramètres physico-chimiques n'ont pas été pris en compte pour comprendre le mécanisme de formation de telles structures poreuses à plusieurs échelles.

L'utilisation des émulsions comme macroempreinte est une alternative [32, 98], mais pas la seule [62b, 99], permettant d'introduire une porosité à plusieurs échelles. L'expérience du laboratoire depuis de nombreuses années sur la formulation et la caractérisation d'émulsions fluorées très concentrées [20, 24, 25] nous a conduit à porter notre choix sur ces systèmes pour la conception de matériaux à porosité hiérarchisés. Caractérisées par des propriétés viscoélastiques et par une haute stabilité, ces émulsions qu'elles soient directes ou inverses sont des dispersions de gouttelettes dans un milieu constitué d'une microémulsion. Les émulsions huile dans eau ont été utilisés dans ce travail pour l'élaboration de matériaux macroporeux avec une organisation à l'échelle mésoporeuse.

Nous avons utilisé le système à base de  $R_7^F(EO)_8$  et préparé des émulsions avec les fluorocarbures décrits dans le chapitre précédent.



**Figure 1.** Domaines de microémulsions et d'émulsions directes

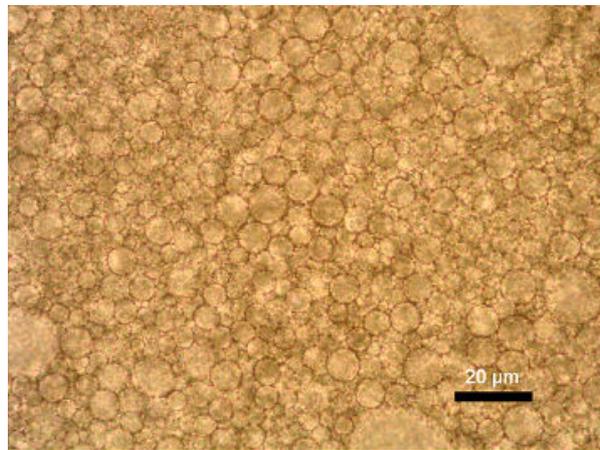
Alors que les expériences pour la préparation des matériaux mésoporeux ont été réalisées principalement à partir de systèmes à une seule phase : solution micellaire et microémulsion (fig. 1 domaine bleu), nous avons ici utilisé des systèmes multiphasiques en préparant des émulsions dont on fait varier la fraction massique dispersée en distinguant les émulsions à forte teneur en huile (domaine vert) des autres (domaine rouge).

## I. Pourquoi utiliser les émulsions fluorées ?

L'utilisation des **émulsions comme macroempreinte** présente un avantage par rapport aux autres types d'empreinte. Déformables et viscoélastiques, les gouttelettes d'huile résistent mieux à la pression exercée par le milieu réactionnel lors des étapes d'hydrolyse et de condensation de la source inorganique. Ceci permet de récupérer une charpente uniforme et moins fracturée comparée à celle obtenue à partir de sphères dures (billes de latex) [32, 98].

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les **émulsions à base de fluorocarbures** présentent des propriétés viscoélastiques [20, 21] et une stabilité plus élevées que les émulsions à base d'hydrocarbures. Ces propriétés ont été reliées à la rigidité du film de tensioactifs fluorés qui stabilise les gouttelettes d'huile. Il a ainsi été établi que la tendance des tensioactifs fluorés à former une membrane rigide à l'interface eau/huile réduit les phénomènes de coalescence [27, 28].

L'observation au microscope optique de ces émulsions permet de visualiser distinctement leur texture qui apparaît sous la forme de gouttelettes sphériques ou polyédriques, selon la concentration en huile utilisée.



*Figure 2. Photographie d'une émulsion concentrée prise par microscopie optique*

Les analyses structurales d'émulsions très concentrées directes et inverses, réalisées au laboratoire, démontrent que la phase continue est constituée de micelles directes gonflées de fluorocarbure (pour les émulsions H/E) ou de micelles inverses gonflées d'eau (pour les émulsions E/H) [20, 24, 25]. Les structures directes apparaissent comme de systèmes attractants dans le domaine des matériaux poreux car elle permettrait de combiner une macroempreinte (gouttelettes d'huile permettant de générer les macropores) avec un agent structurant (molécules de tensioactifs qui structurent le réseau mésoporeux). De plus, les

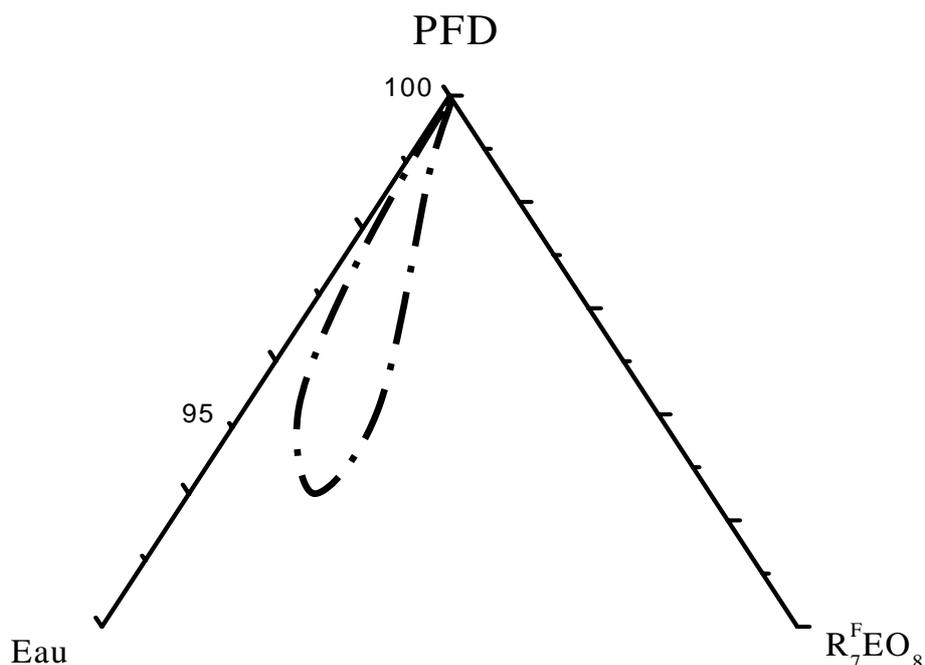
émulsions fluorées n'ont pas encore été utilisées pour la préparation de matériaux à porosité hiérarchisée.

## II. Formulation d'émulsions concentrées fluorées

Contrairement aux microémulsions qui se forment spontanément par simple mélange de trois constituants, les émulsions très concentrées nécessitent un mode particulier de préparation. La méthode classique consiste à partir d'une solution micellaire à laquelle l'incorporation de l'huile se fait progressivement, la solution étant maintenue sous agitation mécanique permanente (Vortex). La stabilité des émulsions très concentrées est fortement liée à la nature du tensioactif. Selon la règle de Bancroft [22], un tensioactif caractérisé par un haut degré d'hydrophilie (HLB élevée) a tendance à former des émulsions directes, tandis qu'un tensioactif hydrophobe (HLB faible) conduit à des émulsions inverses. Ce concept, qui ne tient compte ni de la nature de l'huile, ni des effets de la température, peut être affiné en considérant la Température d'Inversion de Phase (PIT) du système. Selon Shinoda *et al.* [102] des émulsions stables se forment lorsque la température d'inversion de phase est éloignée de la température à laquelle on veut stabiliser l'émulsion. Dans le cas des émulsions concentrées, la stabilité sera d'autant plus grande que cet écart sera grand [154].

A partir du système à base de  $R_7^F(EO)_8$ , la formulation d'émulsions concentrées a été recherchée avec les fluorocarbures PFO, PFD,  $C_4=C_4$  et PFOBr. Rappelons que les ECN de ces quatre fluorocarbures sont de 8 (pour le PFO), 6 (pour la PFD), 6 (pour le  $C_4=C_4$ ), -2 (pour le PFOBr) et les PIT sont  $>90^\circ\text{C}$ ,  $82^\circ\text{C}$ ,  $78^\circ\text{C}$  et  $65^\circ\text{C}$  respectivement (cf. tableau 2 chapitre 3).

La figure 3 présente la zone riche en fluorocarbure du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD. Les pointillés délimitent le domaine d'existence des émulsions très concentrées. La quantité d'huile y est supérieure à 95% et ce domaine est limité par les rapports eau/ $R_7^F(EO)_8$ , situés entre 99 et 2,33. Pour les teneurs en PFD comprises entre 95 et 98%, les émulsions restent stables pendant plusieurs mois, voire plusieurs années. Portées à  $40^\circ\text{C}$ , ces émulsions restent stables pendant plusieurs heures.

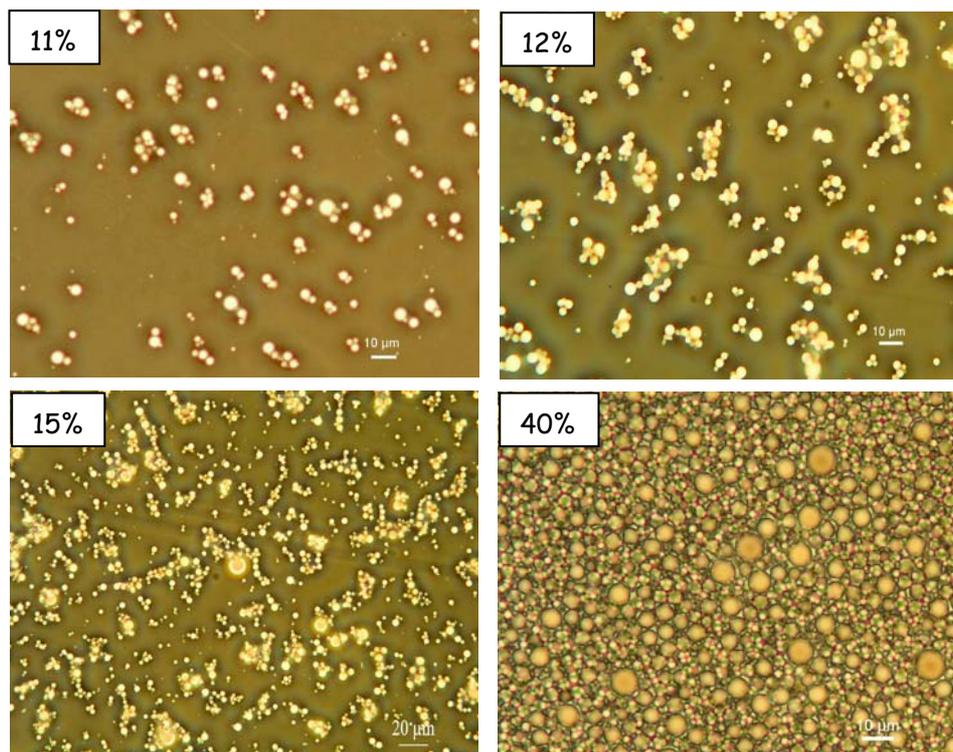


**Figure 3.** *Domaine d'existence d'émulsions concentrées du système ternaire  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD établi à la température ambiante*

De façon similaire au système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD, les systèmes à base de PFO et de  $C_4=C_4$  forment aussi des émulsions concentrées, tandis qu'il n'a pas été possible de préparer des émulsions concentrées stables avec le PFOBr à la température ambiante. Dans ce dernier cas, le système se sépare en deux phases : l'une visqueuse (phase inférieure) et l'autre fluide (phase supérieure). En revanche, en abaissant la température à 5°C des émulsions très concentrées se forment et elles restent stables pendant plusieurs jours.

**Nous n'avons pas étudié davantage la stabilité temporelle de ces émulsions ; nous pouvons néanmoins souligner que la formulation des émulsions concentrées dépend du tensioactif mais aussi de l'huile. Pour obtenir des émulsions très concentrées H/E, la PIT du système doit être élevée.**

Les photographies de microscopie optique (figure 4) présentent l'évolution des émulsions en fonction de la teneur en PFD pour un rapport eau/ $R_7^F(EO)_8 = 3$ .



**Figure 4.** Photographies prises par microscopie optique d'émulsions préparées à des concentrations différentes en perfluorodécane.

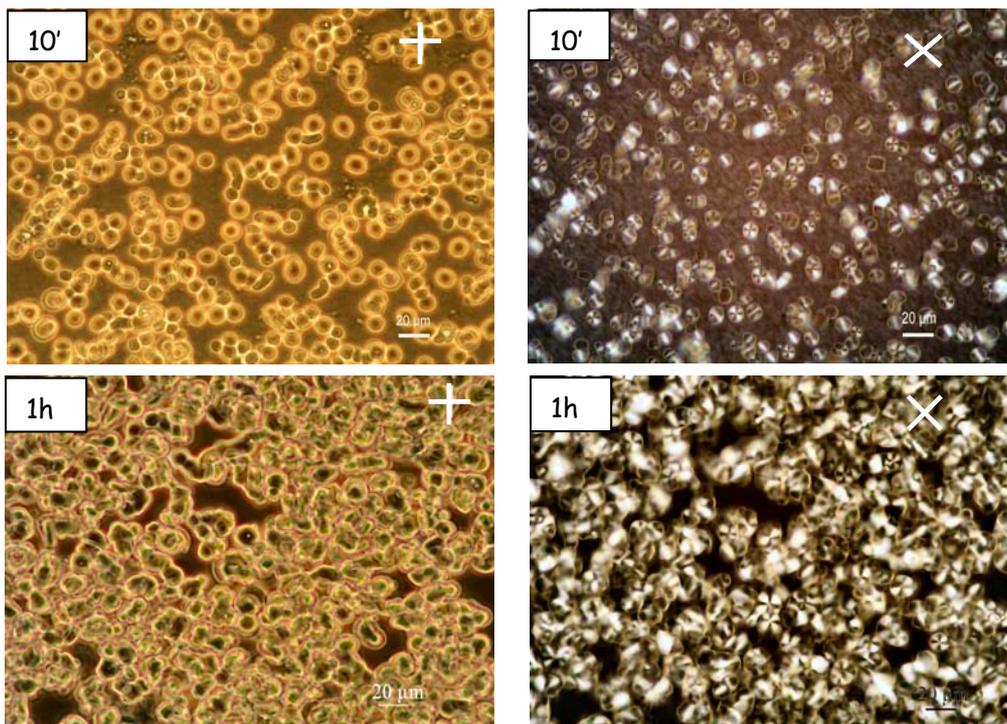
Aux faibles teneurs de PFD (11% environ), des gouttelettes d'huile dispersées sont observées. A des concentrations intermédiaires (12-15%) les gouttelettes ont tendance à s'assembler en grappes. Ce type de texture est observé pour des concentrations allant jusqu'à 25-30% environ en perfluorodécane. Pour des teneurs encore plus élevées en fluorocarbure (40%), les gouttelettes forment une structure compacte et la phase continue n'est plus visible ; elle est réduite à un film entourant les gouttelettes. La taille des gouttelettes varie entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$  environ.

*En résumé, les systèmes ternaires à base de PFO, PFD et  $C_4=C_4$ , forment des émulsions concentrées stables à la température ambiante, tandis que l'utilisation du PFOBr, caractérisé par un ECN plus faible, est défavorable pour l'obtention d'émulsions concentrées stables à cette température.*

### III. Matériaux poreux. Effet de la teneur en fluorocarbure

Nous examinons, dans un premier temps, l'évolution des caractéristiques des matériaux poreux préparés à partir d'émulsions fluorées en fonction de la teneur et de la nature du fluorocarbure. Dans un second temps, le rôle joué par le pH du milieu réactionnel sur la structure et la morphologie du matériau sera étudié.

Le mode opératoire pour la préparation des matériaux est le même que celui utilisé au chapitre précédent. Les matériaux sont préparés à pH 2 et le TMOS est ajouté à l'émulsion à 40°C, les rapports eau/ $R_7^F(EO)_8$  et  $R_7^F(EO)_8$ /TMOS sont fixés à 3 et 0,5, respectivement et la teneur en fluorocarbure varie entre 12% et 40%. Après addition du TMOS et au bout de 10 min de réaction (fig. 5), nous observons au microscope, entre analyseur et polariseur croisés, l'apparition d'objets sphériques anisotropes. Cette anisotropie est conservée jusqu'à ce que le mélange soit placé dans l'autoclave, *i.e.* 1 heure après l'addition du TMOS.

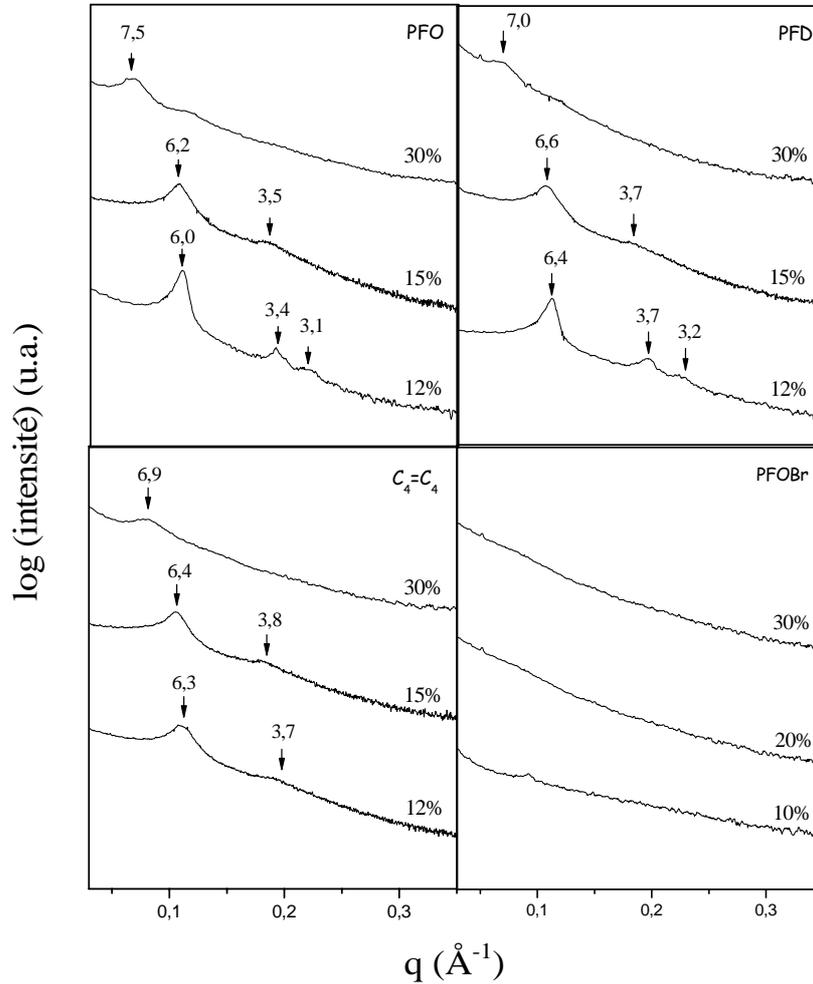


**Figure 5.** Photographies prises par microscopie optique d'une émulsion préparée avec 12% de perfluorodécaline : 10 minutes et 1 heure après l'addition du TMOS.

+ lumière directe, X analyseur et polariseur croisés.

## 1. Structure

La figure 6 présente les diffractogrammes des matériaux préparés à partir des émulsions ayant des différentes teneurs en huile avec les quatre fluorocarbures utilisés.

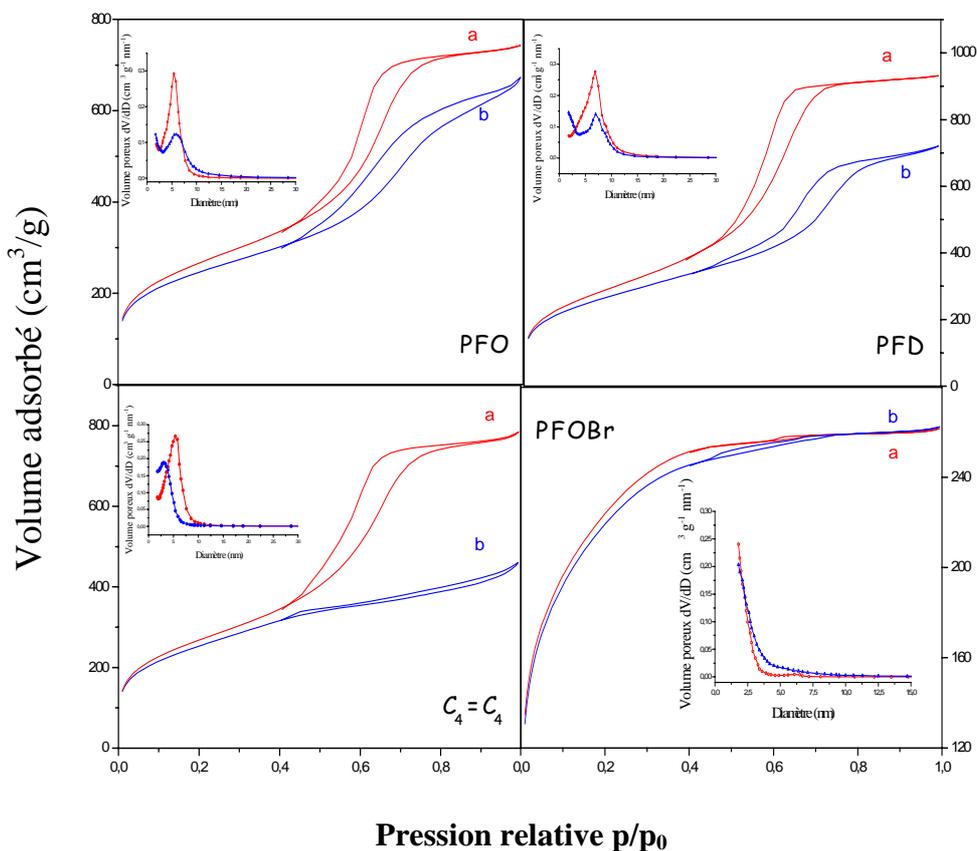


**Figure 6.** Diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés avec les émulsions à base de PFO, PFD, C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> et PFOBr. Le TMOS est ajouté à 40°C

On peut noter deux tendances principales. La première concerne les émulsions à faibles teneurs en fluorocarbure. En effet, les émulsions à base de PFO et PFD ayant une teneur de 12% comportent un réseau de mésopores organisé selon une symétrie hexagonale. Pour la même teneur en huile, le système à base de C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> conduit à des raies larges indiquant un plus faible degré de structuration du matériau, alors que dans le système à base de PFOBr le diffractogramme est plat, caractéristique d'un matériau désorganisé. La seconde tendance concerne les émulsions avec des teneurs en huile plus élevées. A 30%, on observe globalement une déstructuration du réseau mésoporeux (apparition d'une bande large) quel que soit le fluorocarbure utilisé.

## 2. Texture

La figure 7 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution de la taille des pores (encart) des matériaux préparés à partir d'émulsions contenant 12% (a) et 30% (b) de fluorocarbure.

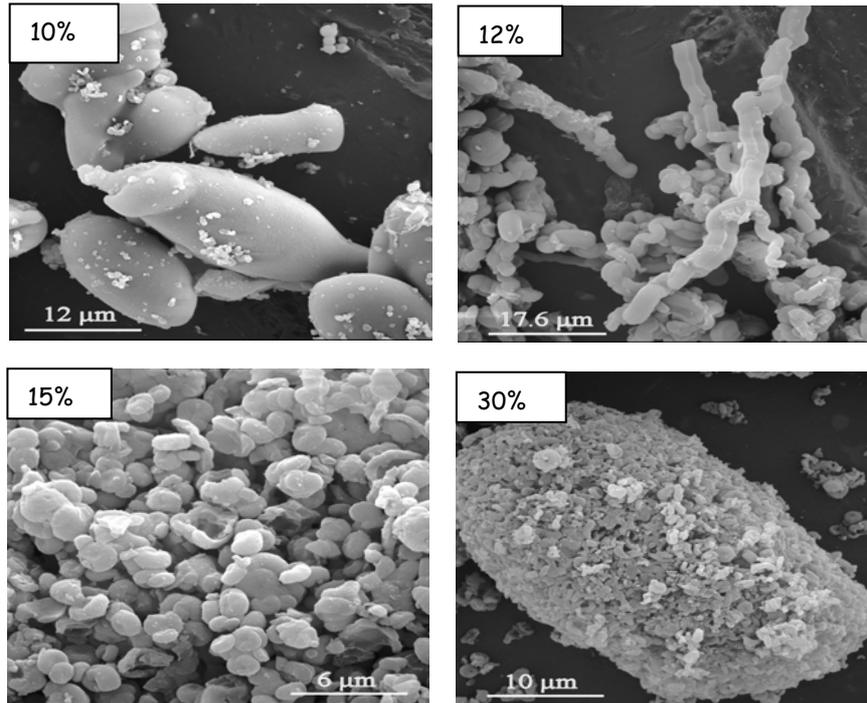


**Figure 7.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons préparés avec 12% (a) et 30% (b) de fluorocarbure. Le TMOS est ajouté à 40°C

Pour les matériaux préparés avec des émulsions contenant 12% de fluorocarbure, on obtient des isothermes de type IV avec les systèmes à base de PFO, PFD et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub>. La quantité d'azote adsorbée augmente rapidement pour des valeurs de  $p/p_0$  comprises entre 0,5 et 0,65, puis elle atteint le plateau à  $p/p_0 \sim 0,7-0,8$ . Dans le cas des matériaux préparés avec des émulsions contenant 30% de fluorocarbure, on note avec les trois huiles un changement de l'allure de l'isotherme. L'absence du palier de saturation aux pressions élevées (supérieures à 0,9) suggère la formation d'une porosité secondaire. Le système à base de PFOBr conduit à des composés supermicroporeux quelle que soit la teneur en fluorocarbure (cf. Chapitre 3).

### 3. Morphologie

Les photographies prises par microscopie électronique à balayage des matériaux préparés à partir du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFOBr (figure 8) montrent la formation de particules ovales et des fibres pouvant atteindre jusqu'à 30  $\mu\text{m}$  environ en longueur. Quelle que soit la teneur en fluorocarbure, dans ce cas, nous ne détectons pas de réseau de macropores.



**Figure 8.** Clichés pris par microscopie électronique à balayage des échantillons préparés avec différentes teneurs en PFOBr à pH 2 et à 40°C.

La figure 8 bis (page suivante), montre l'évolution de la morphologie des matériaux en fonction de la teneur en PFO, PFD et  $C_4=C_4$ . Pour des teneurs de 12-15% en PFD, nous observons la formation de macropores de forme polyédrique, tandis que pour la même gamme de concentrations en PFO (15%) et de  $C_4=C_4$  (10 et 12%), des macropores de forme sphérique sont obtenus. Pour des teneurs plus élevées en fluorocarbure (30-40%), des capsules sphériques ou ovales sont formées avec le PFO, alors que des particules larges, ayant des dimensions allant jusqu'à 50-60  $\mu\text{m}$ , sont observées dans les systèmes à base de PFD et de  $C_4=C_4$ . A 40% en PFO et PFD, les particules présentent une porosité très marquée et développent des fenêtres assurant l'interconnexion entre pores adjacents.

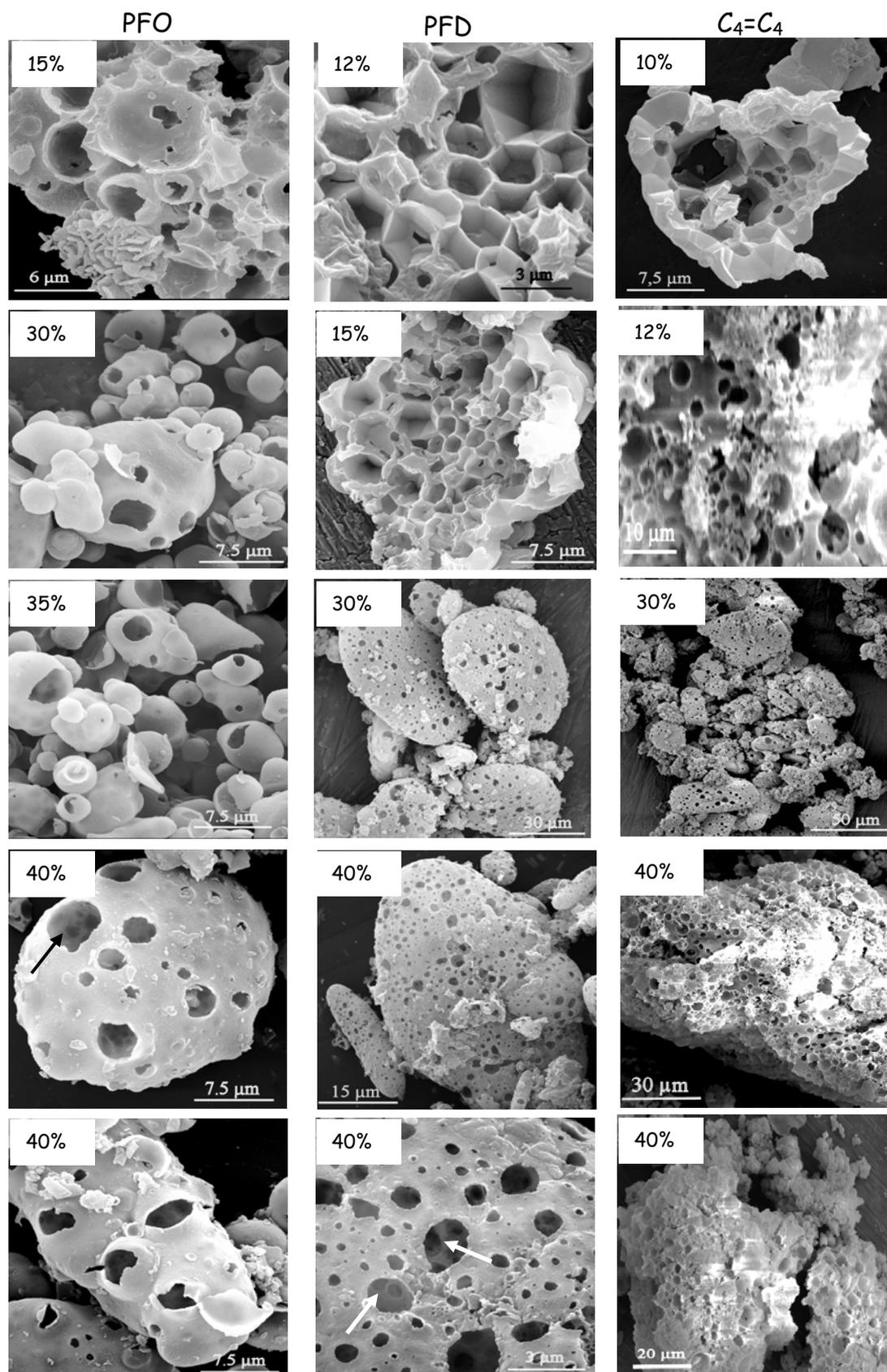
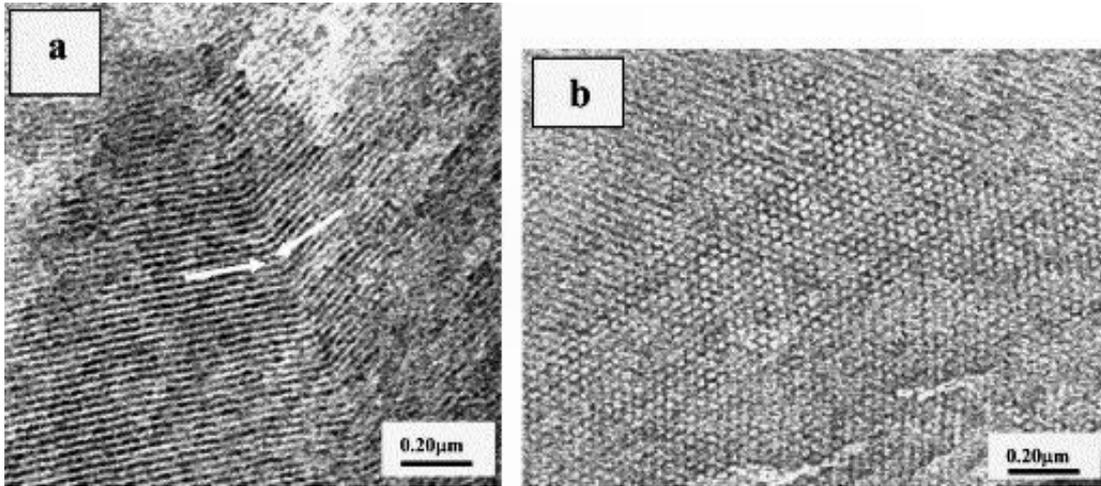


Figure 8 bis. Clichés MEB des matériaux préparés avec différents teneurs de PFO, PFD et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> à pH 2 et 40°C. Les flèches indiquent les interconnexions entre pores adjacents.

#### 4. Microscopie électronique à transmission

Pour les composés préparés à partir d'une fraction de PFD ou de PFO inférieure à 15%, une organisation hexagonale des canaux est mise en évidence par diffraction des rayons X (fig. 6) et a été confirmée par des analyses en MET. Les photographies a et b (fig. 9) sont relatives à l'échantillon synthétisé avec 12% de perfluorodécane.



**Figure 9.** Clichés MET de l'échantillon préparé avec 12% de perfluorodécane. Vue longitudinale (a) et transversale (b)

Sur la photographie de la figure 9a, on observe un arrangement parallèle des canaux et l'apparition d'un changement net de direction de leur orientation (indiqué par les flèches). Ce changement de direction correspond sans doute à une arête de la structure macroporeuse formée par les canaux mésoporeux. La photographie de la figure 9b, prise de façon transverse, confirme l'arrangement des canaux selon une symétrie hexagonale par la présence de la structure en nids d'abeille.

*Nous avons donc synthétisé, à partir d'émulsions de fluorocarbure avec une teneur inférieure à 15%, des matériaux macroporeux avec une organisation hexagonale à l'échelle des mésopores. Ce type de structuration n'est pas souvent rencontré car le mécanisme CTM est perturbé en présence des gouttelettes d'huile de l'émulsion. Le réseau des mésopores est alors désorganisé et des structures vermiformes sont obtenues [69, 100].*

## 5. Porosimétrie à mercure

La macroporosité a été confirmée par les mesures de porosimétrie à mercure. Les mesures ont été réalisées au LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, UMR INRA–ENGREF-UHP n° 1093). Le porosimètre à mercure que nous avons utilisé est un Pascal 140/240.

### *Principe de la mesure*

Si la technique d'adsorption d'azote est limitée à la mesure seule de la taille des mésopores, la technique de porosimétrie de mercure permet, quant à elle, de mesurer des diamètres allant jusqu'à quelques dizaines de micromètres. La détermination de la taille des pores par cette technique est basée sur les propriétés non mouillantes du mercure. Au contact avec un solide, le mercure ne s'adsorbe pas spontanément sur les parois des pores en raison de sa tension superficielle élevée (angle de contact supérieur à 90°). Cette résistance à la pénétration du mercure dans un solide poreux peut être vaincue si une pression extérieure est appliquée. Cette pression dépend de la taille des pores. La relation qui relie la taille des pores et la pression appliquée, en assumant que les pores soient cylindriques, est donnée par l'équation de Washburn [103] :

$$pr = -2\gamma \cos \theta$$

*r* : la taille des pores,

*γ* : la tension de surface du mercure

*θ* : l'angle de contact

*p* : la pression absolue appliquée

A partir de la mesure de la quantité de mercure pénétrée dans l'échantillon et de la pression d'équilibre à laquelle l'intrusion a lieu, nous pouvons déterminer la distribution de la taille des pores.

### *Résultats*

La figure 10 montre la distribution de la taille des pores des échantillons préparés à partir des trois fluorocarbures : PFO, PFD et PFOBr. Pour le matériau préparé avec 40% de PFO (fig. 10a), un pic centré à 0,8 μm environ est observé. Il correspond approximativement à la taille des fenêtres (fig. 8bis) connectant les pores adjacents, observées par microscopie électronique à balayage. En ce qui concerne le matériau préparé avec des émulsions à 40% de PFD (fig. 10b), en plus d'un premier pic centré à 0,54 μm, un second pic à 11 μm environ est

déecté. Comme aucune porosité de cet ordre de grandeur n'est observée par MEB, il semble que ce second pic soit associé à la porosité interparticulaire introduite par l'agrégation des particules. Le matériau préparé à partir du système à base de PFOBr (fig. 10c) ne présente pas de porosité, en accord avec les observations effectuées au MEB.

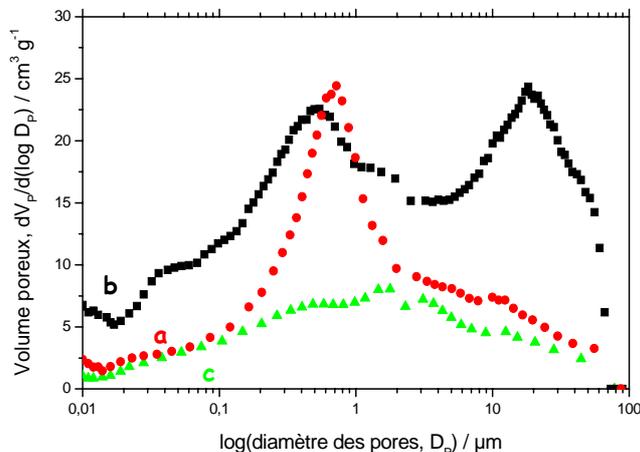


Figure 10. Distribution de la taille des pores déterminée par intrusion de mercure pour les échantillons préparés avec 40% de PFO (a), PFD (b) et PFOBr (c)

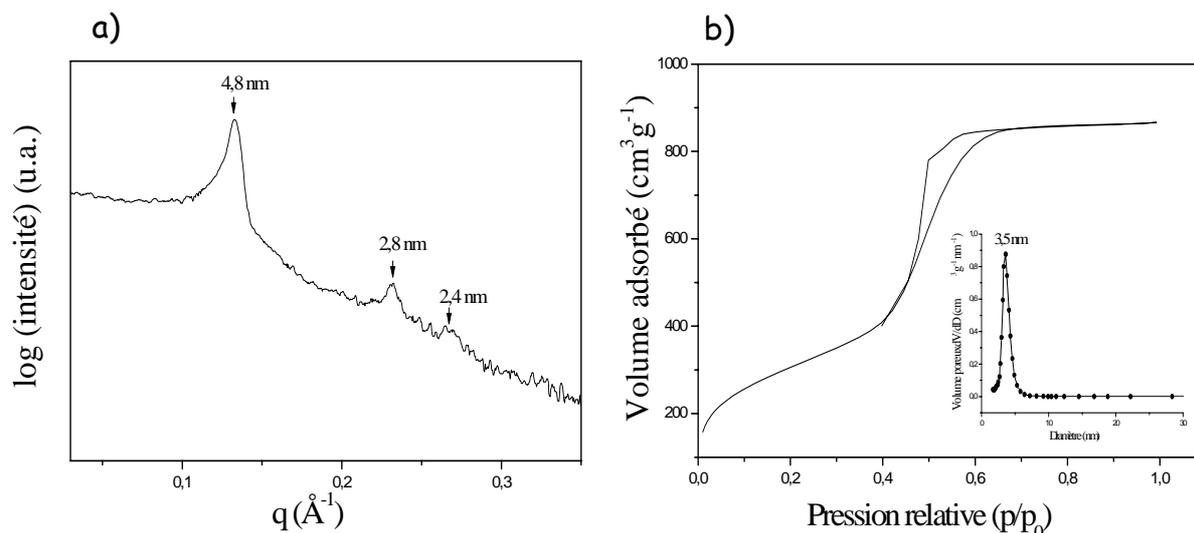
Nous venons de voir que les matériaux préparés à partir d'émulsions à base de PFO, PFD et  $C_4=C_4$  montrent une tendance à former des macropores dont la paroi est constituée d'un réseau de canaux mésoporeux, organisés selon une symétrie hexagonale, à condition que la concentration d'huile soit inférieure à 15%. Lorsque la teneur en huile augmente, le réseau des mésopores existe toujours, mais il est désorganisé. De façon opposée, le système à base de PFOBr ne forme pas de matériaux à porosité hiérarchisée. Seules des structures supermicroporeuses sont obtenues avec ce système.

#### IV. Effet du pH du milieu réactionnel

Jusqu'à présent nous avons travaillé à pH 2, conditions dans lesquelles la vitesse d'hydrolyse du TMOS est minimale. Les données de la littérature montrent que le pH joue un rôle important sur la structure des matériaux. Par exemple, les études réalisées pour la préparation de matériaux mésoporeux à partir de copolymères tribloc de type  $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$  montrent que le milieu super acide favorise la structuration des matériaux [104]. Concernant la morphologie, des travaux effectués à pH 0,035 montrent qu'en milieu superacide des monolithes, qui présentent des dimensions de quelques dizaines de millimètres, peuvent être obtenus [105]. Nous avons examiné l'effet de ce paramètre avec les systèmes fluorés utilisés dans ce travail. *Le TMOS est toujours ajouté à température ambiante.*

## 1. Matériaux préparés à partir du système binaire

L'analyse structurale et texturale des matériaux préparés à partir du système binaire à pH 0,025 montre que les canaux adoptent une structure hexagonale (fig. 11a), l'isotherme d'adsorption d'azote est de type IV (fig.11b) et la distribution de la taille des pores est centrée à 3,5nm (encart). La surface spécifique est de 1112 m<sup>2</sup>/g.



**Figure 11.** Structure (a) et isotherme d'adsorption (b) avec distribution de la taille des pores (encart) des mésoporeux préparés à pH 0,025. Le TMOS est ajouté à 20°C

## 2. Matériaux préparés avec les quatre fluorocarbures

### a) Structure

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés à pH 0,025 et à pH 2 avec les quatre fluorocarbures, pour des concentrations variant de 10% à 50%, sont présentés sur la figure 12. Nous constatons que, en travaillant à pH superacide, les matériaux sont structurés avec les quatre fluorocarbures, ce qui n'est pas le cas à pH 2 avec le PFOBr. Aussi, au-delà de 20% de fluorocarbure, une meilleure structuration est globalement obtenue à pH 0,025 comparée à pH 2. A pH acide, on note avec le PFO l'apparition d'une bosse à 6,1 nm qui indique la transition vers une structure vermiforme.

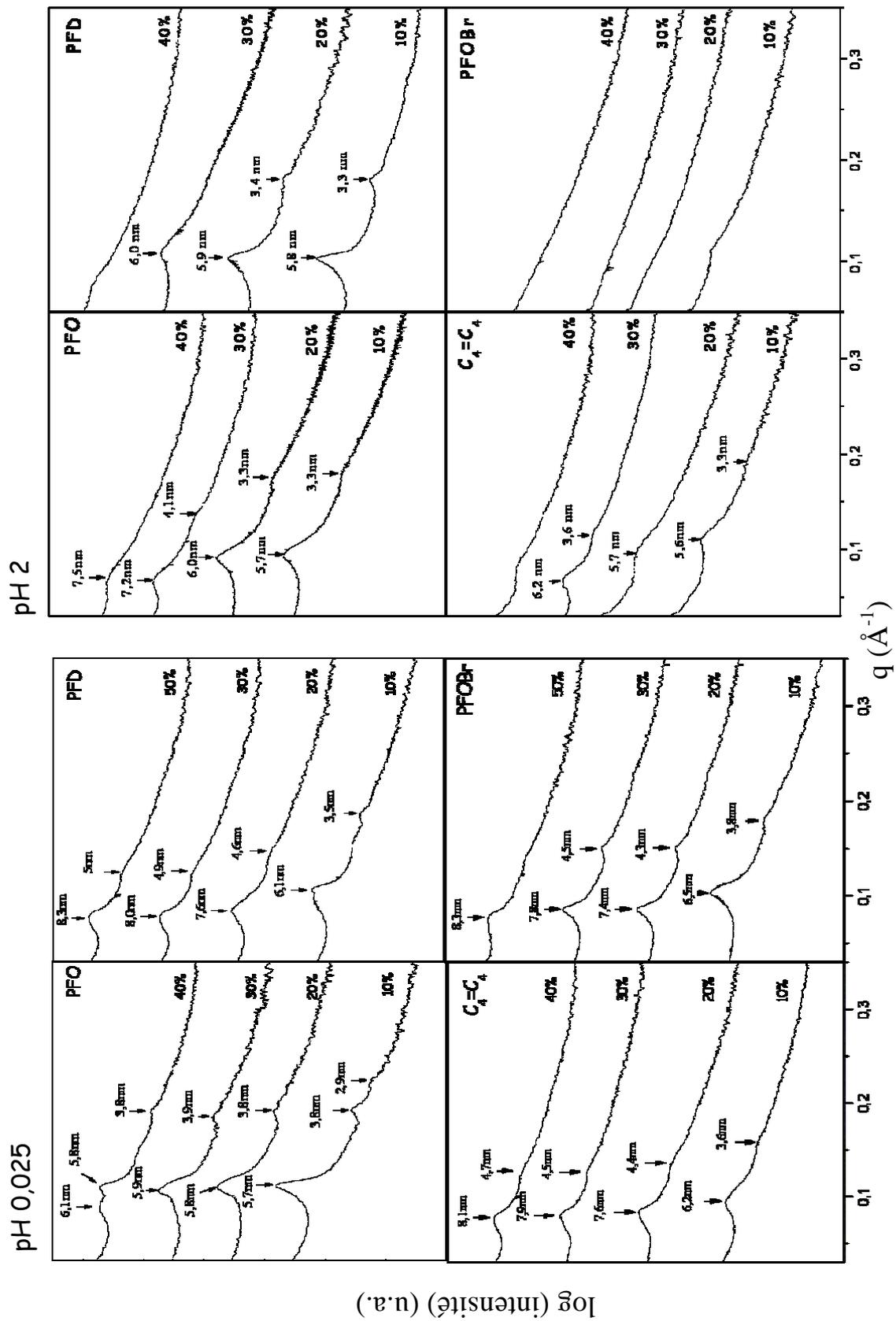
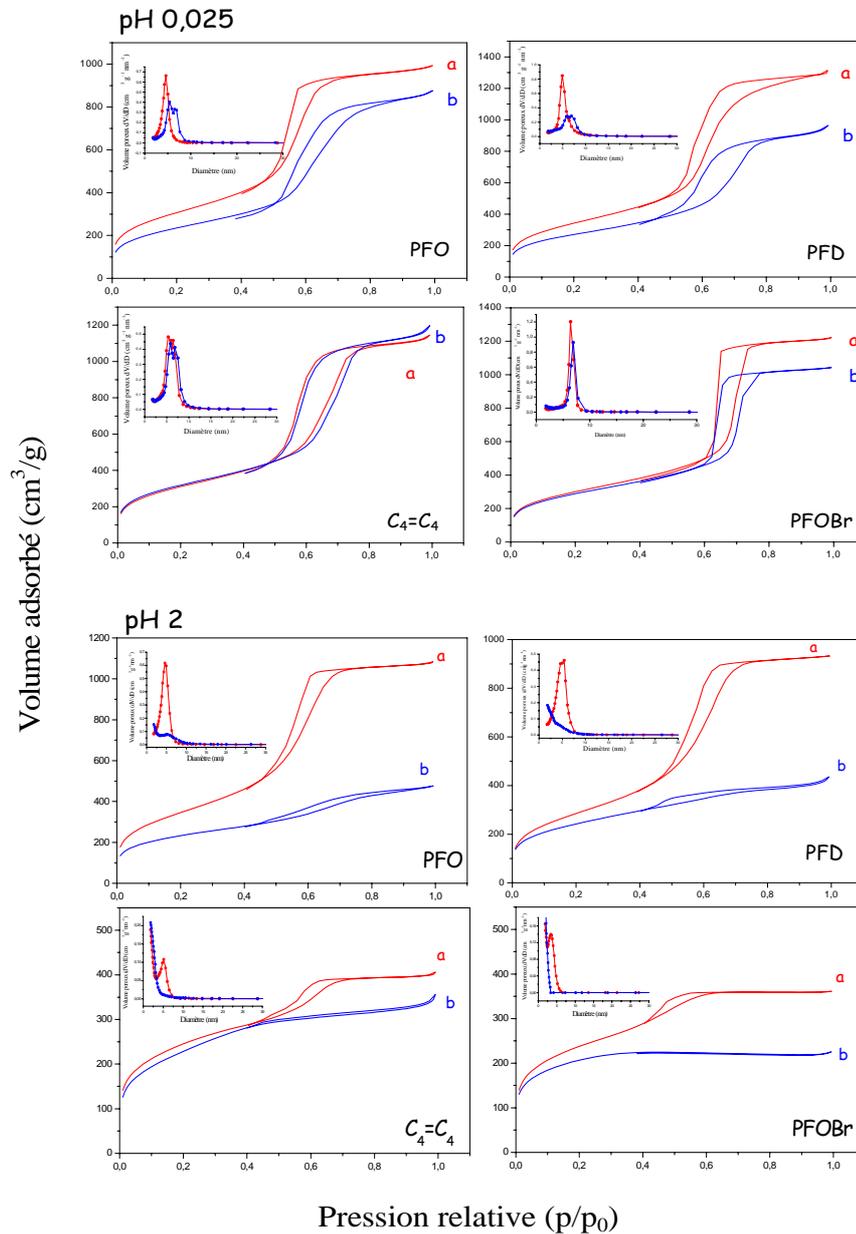


Figure 12 Diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés avec les quatre fluorocarbures à pH 0,025 et à pH 2. Le TMOS est ajouté à 20°C

b) Texture

La figure 13 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des teneurs de 10% et 30% en fluorocarbone, ainsi que les distributions de taille de pores correspondantes (encart).



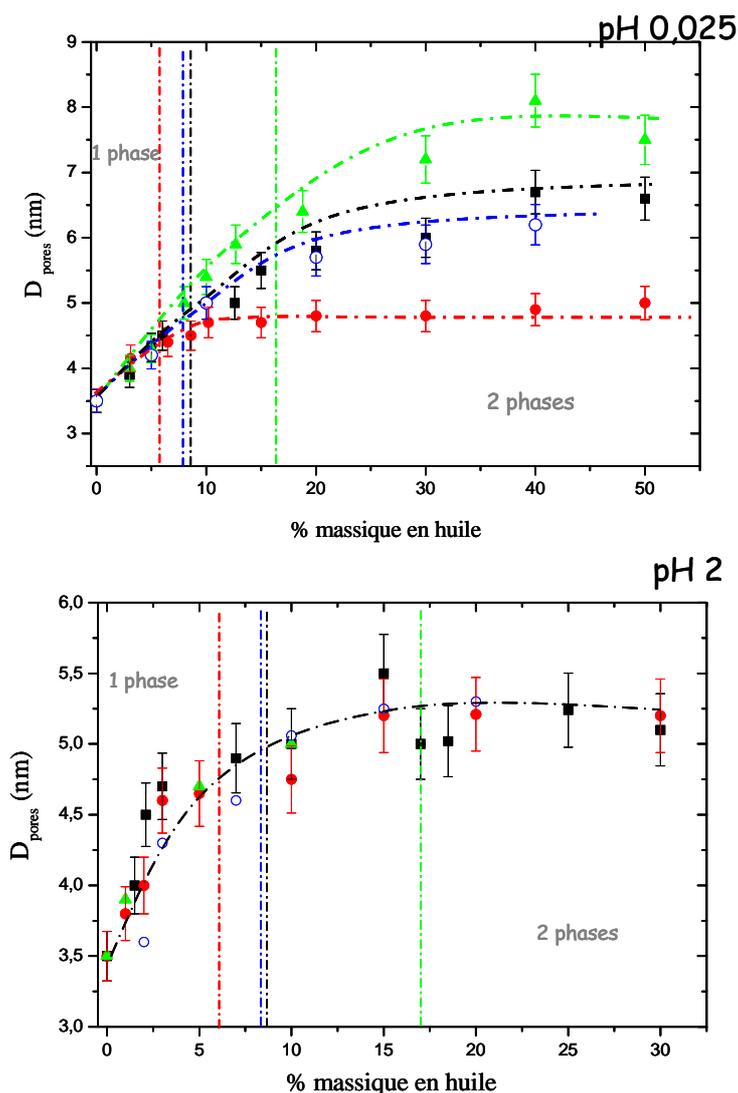
**Figure 13.** Isothermes d'adsorption désorption d'azote des échantillons préparés avec 10% (a) et 30% (b) de fluorocarbone à pH 0,025 et à pH 2. Le TMOS est ajouté à 20°C

A pH 0,025, des isothermes de type IV sont globalement obtenues avec les quatre fluorocarbures quelle que soit leur concentration, caractérisant une mésoporosité des matériaux. A pH 2, les isothermes obtenues avec le PFOBr à 20°C tendent vers le type I aux

plus fortes teneurs en fluorocarbure (30%) qu'à 40°C (dès 1%) (cf. chapitre 3) indiquant encore une fois le rôle joué par la haute température sur la déstructuration du réseau mésoporeux.

c) Diamètre des pores

La comparaison de la taille des pores des matériaux préparés à pH 0,025 et à pH 2, pour des teneurs en fluorocarbure allant jusqu'à 50%, est présentée sur la figure 14.



**Figure 14.** Comparaison du diamètre des pores des matériaux préparés à partir des quatre fluorocarbures PFO (●), PFD (■),  $C_4=C_4$  (○) et PFOBr (▲) à pH 0,025 et à pH 2. Le TMOS est ajouté à 20°C Les traits verticaux en pointillés correspondent aux limites de phase des domaines à une et deux phases pour chacun des fluorocarbures. Le domaine à une phase correspond à une microémulsion et celui de deux phases à une microémulsion avec un excès de fluorocarbure.

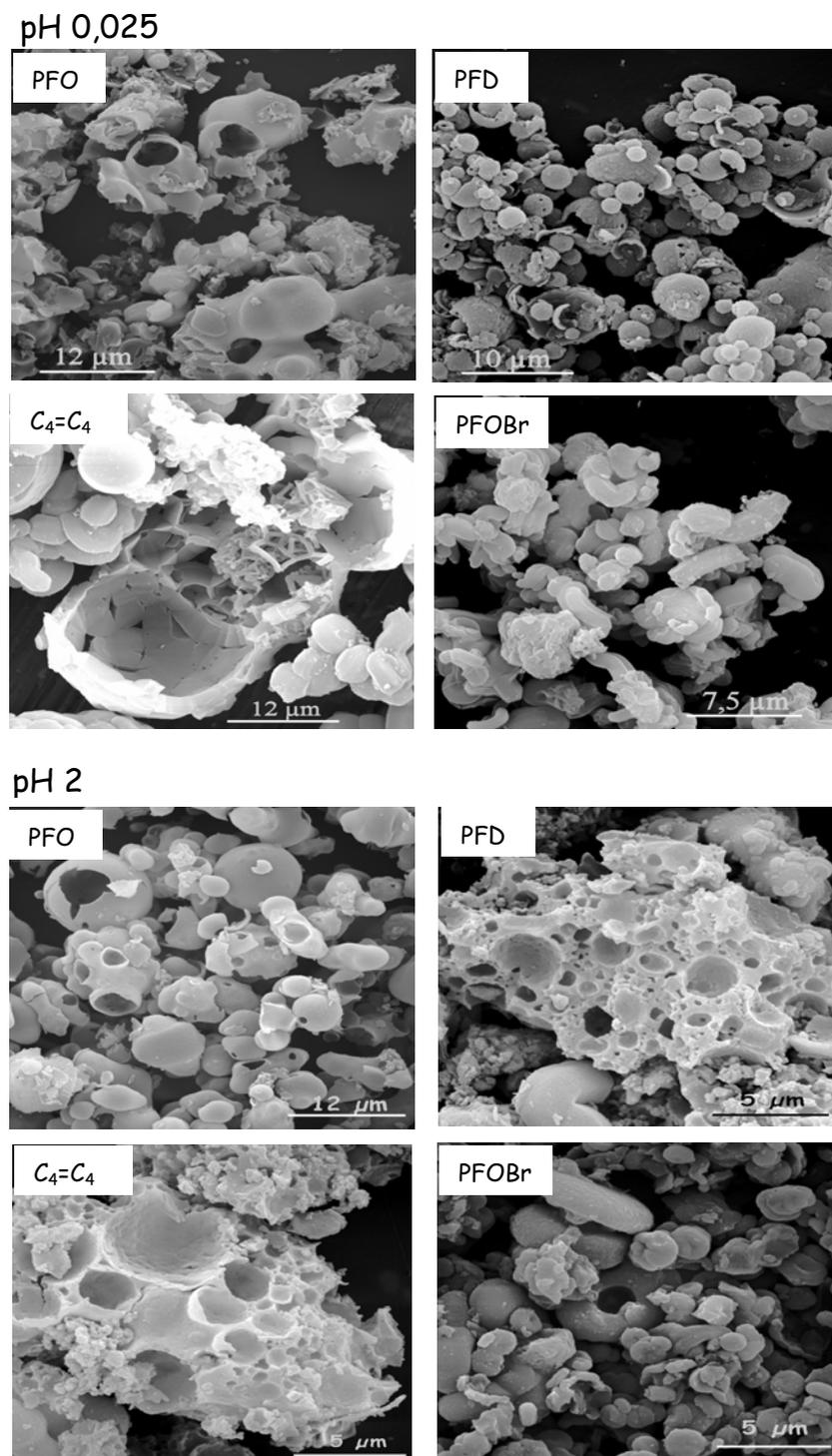
A pH 0,025, le diamètre des pores reste pratiquement constant et égal à 4,8 nm environ à partir de l'incorporation de 10% de PFO, alors qu'il augmente jusqu'à environ 6,6 nm avec la teneur en PFD, jusqu'à 6 nm avec le C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> et jusqu'à 7,7 nm avec le PFOBr. A pH 2, le diamètre augmente de 3,5 à 5,2 nm avec PFO, PFD et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> pour des teneurs en fluorocarbure allant jusqu'à 30%. Avec le PFOBr, des structures supermicroporeuses sont obtenues à partir de 10% en fluorocarbure. Les propriétés structurales et texturales des matériaux préparés à pH 0,025 sont résumées dans le tableau 1. Les surfaces spécifiques sont élevées et ont une légère tendance à diminuer avec la teneur en fluorocarbure. L'épaisseur des parois varie entre 1,8 et 3,3 nm.

Huile	%	d (nm)	a <sub>0</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D (nm)	Epaisseur parois (nm)
—	0	4,8	5,5	1112	3,5	2
	10,2	5,7	6,6	1030	4,7	2
	15,1	5,8	6,7	1105	4,7	2
	19,9	5,8	6,7	1113	4,8	1,9
	30	5,9	6,8	1084	4,8	2
	40,3	-	-	997	4,9	-
	60,1	-	-	851	5,1	-
PFO	10	6,1	7	1149	4,9	2,1
	15,2	6,9	7,9	1017	5,6	2,3
	20,2	7,6	8,7	995	5,8	2,9
	30,1	8	9,2	967	6	3,2
	39,9	8,3	9,6	972	6,7	2,9
	50,1	8,3	9,6	920	6,6	3,0
PFD	10,1	6,2	7,2	1151	5	2,2
	19,8	7,6	8,8	1121	5,7	3,1
	30,2	7,9	9,1	1144	5,8	3,3
	40	8,1	9,3	992	6,0	3,3
C <sub>4</sub> =C <sub>4</sub>	10,2	6,5	7,5	1038	5,4	2,1
	12,7	6,7	7,7	1012	5,9	1,8
	18,8	7,4	8,5	1084	6,4	2,1
	30,2	7,8	9	1002	7,2	1,8
	39,8	-	-	932	8,1	-
	50	-	-	941	7,4	-
PFOBr	10,2	6,5	7,5	1038	5,4	2,1
	12,7	6,7	7,7	1012	5,9	1,8
	18,8	7,4	8,5	1084	6,4	2,1
	30,2	7,8	9	1002	7,2	1,8
	39,8	-	-	932	8,1	-
	50	-	-	941	7,4	-

Tableau 1. Caractéristiques structurales et texturales des matériaux préparés à pH 0,025 et à 20°C.

d) Morphologie

Les photographies présentées sur la figure 15 montrent la morphologie des matériaux préparés à pH 0,025 et 2 avec 40% de fluorocarbure.



**Figure 15.** Photographies de microscopie électronique à balayage des échantillons préparés à pH 0,025 et à pH 2 avec 40% de fluorocarbure. Le TMOS est ajouté à 20°C

Nous constatons que, globalement (toutes les photos ne sont pas présentées), la porosité obtenue en milieu superacide est moins prononcée que celle obtenue à pH 2. En revanche, après l'extraction à l'éthanol, les matériaux préparés à pH 0,025 sont récupérés sous la forme de monolithes qui font une dizaine de millimètres de longueur (figure 16), ce qui n'est pas observé à pH 2.

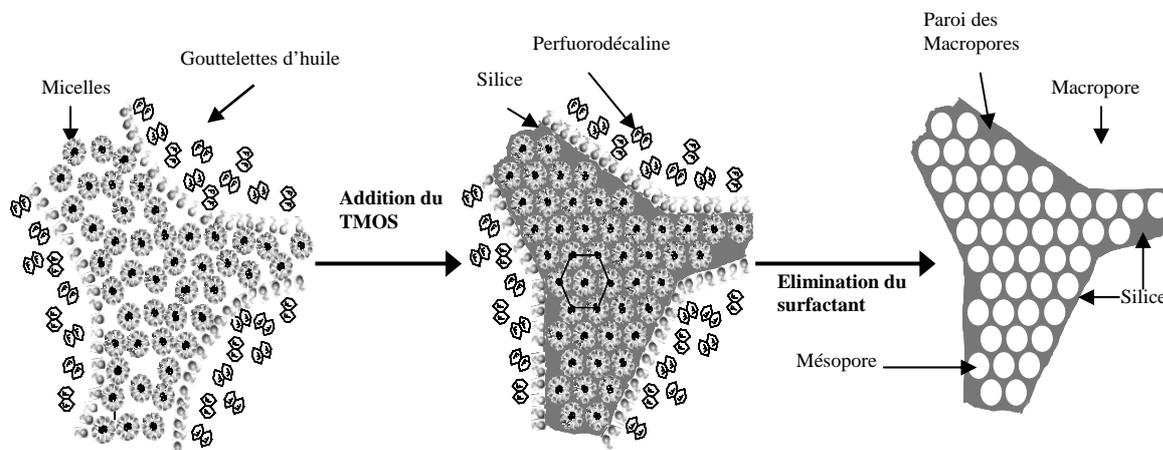


**Figure 16.** Photographie d'un monolithe préparé à 15% de PFOBr à pH 0,025 (échelle en centimètres)

## V. Discussion

Les résultats expérimentaux obtenus dans ce chapitre montrent qu'à pH 2, la formation des **matériaux à porosité hiérarchisée** dépend de la teneur en fluorocarbure. En se basant sur les diagrammes de phase ternaire, on constate qu'à 40°C, pour des teneurs supérieures à 8% de PFO, 10% de PFD et 9,5% de C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub>, la limite de solubilisation de fluorocarbure est atteinte et des émulsions sont formées. On observe l'apparition de deux phases : une phase inférieure constituée d'une émulsion concentrée en fluorocarbure et une phase supérieure constituée de micelles directes gonflées (H/E). Sous l'effet d'une simple agitation, une émulsion directe de type huile dans l'eau se forme. Lorsque le TMOS est additionnée à ce système, il interagit à la fois avec les molécules de tensioactif localisées à l'interface des gouttelettes d'huile (émulsion) et avec les micelles gonflées d'huile. L'élimination du tensioactif et des fluorocarbures, par lavage à l'éthanol, conduit à la formation du réseau méso-macroporeux. La formation de ce réseau à porosité hiérarchisée peut alors être expliquée par la combinaison de deux mécanismes. D'une part, le **mécanisme CTM** qui dirige la formation de la mésophase hybride et d'autre part le **mécanisme « transcriptif »** selon lequel les gouttelettes d'huile servent de macroempreinte pour la

formation du réseau macroporeux. Ces deux mécanismes qui agissent simultanément donnent naissance, dans le cas où le système présente une PIT favorable, à des structures à porosité hiérarchisée avec une organisation à l'échelle des mésopores (figure 17).



**Figure 17.** Mécanisme proposé pour la formation des matériaux méso-macroporeux avec des parois mésoporeuses organisées selon une symétrie hexagonale.

A pH 2, pour des teneurs supérieures à 15% environ en fluorocarbure, le mécanisme CTM semble être perturbé par l'excès d'huile et le réseau mésoporeux organisé n'est plus conservé. On observe alors la formation de particules larges à porosité très marquée avec des fenêtres assurant l'interconnexion entre pores adjacents. La nature du fluorocarbure joue aussi un rôle important. Pour des teneurs en fluorocarbure légèrement supérieures à la limite d'incorporation dans les micelles, les émulsions à base de PFO, PFD et  $C_4=C_4$  conduisent à la formation de matériaux méso-macroporeux avec une organisation à l'échelle des mésopores, tandis que le système à base de PFOBr ne conduit ni à des mésostructures organisées, ni à des matériaux à porosité hiérarchisée. Ce comportement spécifique du PFOBr est relié à la PIT faible du système correspondant ( $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFOBr). Dans ce cas, les émulsions concentrées sont instables et ne conduisent pas à la formation de macropores.

Il semble également que **le pH du milieu réactionnel** affecte non seulement la structuration de la mésophase hybride, mais également la taille des mésopores. En comparaison avec les expériences conduites à pH 2, dans des conditions superacides (pH 0,025), la structure hexagonale est conservée pour des teneurs plus élevées en fluorocarbure. Cette organisation en milieu superacide ne peut pas être reliée à un déplacement de la courbe du point de trouble comme observé par Zhao *et al* [104]. Dans notre cas, nous ne constatons pratiquement pas de différence (ou une différence très faible) entre la valeur du point de

trouble à pH 0,025, pH 2 et pH 7. Par exemple, dans le cas du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD, pour un rapport eau/ $R_7^F(EO)_8$  égal à 3, le point de trouble varie de 45°C à 45,5°C et à 48°C lorsque le pH change de 7 à 2 et à 0,025, respectivement.

En ce qui concerne la taille des mésopores des matériaux préparés en milieu superacide, nous pouvons considérer deux cas en se basant sur les diagrammes pseudobinaires (fig. 17 chapitre 3). Le cas où les matériaux sont préparés à partir de micelles gonflées et le cas où ils sont préparés à partir d'émulsions. Considérons le domaine des micelles gonflées. A 20°C, le taux maximum d'incorporation de fluorocarbure est croissant selon la séquence PFO < C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> < PFD < PFOBr. Dans ce domaine, la taille des pores augmente selon le même ordre : PFO (4,5 nm), C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> (4,6 nm), PFD (4,8 nm) et PFOBr (6,4 nm). Ce résultat suggère que l'augmentation du diamètre des mésopores se fait *via* le **mécanisme par gonflement des micelles**. En revanche, dans le domaine des émulsions, l'augmentation de la taille des pores (PFO (5 nm), C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> (6 nm), PFD (6,6 nm) et PFOBr (7,7 nm)) ne peut plus être associée uniquement au gonflement des micelles. Il est vraisemblable que le **mécanisme par gonflement de la mésophase hybride** [57b] rentre en jeu. Dans le cas du PFO, la taille des pores n'augmente pas au-delà du domaine de micelles gonflées. L'étude structurale de la mésophase hexagonale a montré en effet que ce fluorocarbure se solubilise essentiellement entre les chaînes des molécules de tensioactif tout comme le xylène dans le système à base de C<sub>12</sub>E<sub>7</sub> [92]. On peut suggérer à nouveau qu'on retrouve une situation semblable dans la mésophase hybride. En revanche, l'augmentation de la taille des mésopores avec la teneur en PFD et en PFOBr serait plutôt liée à la solubilisation de ces deux fluorocarbures au cœur de la mésophase hybride. En effet, les données de diffraction des rayons X (chapitre 3) montrent que la PFD et le PFOBr se solubilisent jusqu'à des teneurs d'environ 15% et forment un cœur huileux dans la phase cristal liquide hexagonale. De la même façon, l'huile se solubilise dans la mésophase hybride et elle conduit à une augmentation de la taille des pores.

Notons qu'à pH 2, au-delà de la limite de solubilisation d'huile dans les micelles, le diamètre n'évolue pas, probablement en raison de la formation de matériaux ayant une structure vermiforme.

Par ailleurs, la macroporosité à pH 0,025 est moins prononcée que celle obtenue à pH 2 et des monolithes avec des dimensions d'une dizaine de millimètres sont formés.

## VI. Conclusion

En conclusion, nous avons montré qu'à pH 2 des émulsions fluorées H/E permettent d'obtenir des matériaux macro-mésoporeux dont la paroi des macropores est constituée de canaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale pour des teneurs faibles en fluorocarbure (inférieures à 15%). La formation de structures à porosité hiérarchisée à partir d'émulsions est favorisée en utilisant des systèmes présentant des PIT élevées.

Les observations au MEB et les analyses de porosimétrie de mercure nous ont permis de mettre en évidence **la présence de macropores** dont la forme varie en fonction de la teneur en fluorocarbure, tandis que les expériences de diffraction des rayons X et les observations par MET nous ont permis de constater une **structuration de ces matériaux à l'échelle mésoporeuse**. Partant d'émulsions à forte teneur en fluorocarbure (au-delà de 30%), la perturbation du mécanisme CTM par un large excès d'huile conduit à une déstructuration de la mésophase hybride. Toutefois, la macroporosité est conservée et on a pu mettre en évidence la **formation de fenêtres assurant une interconnexion entre pores adjacents**. Un schéma qui résume sommairement la préparation de matériaux à différents degrés de porosité à partir d'un système présentant une PIT favorable est proposé sur la figure 18.

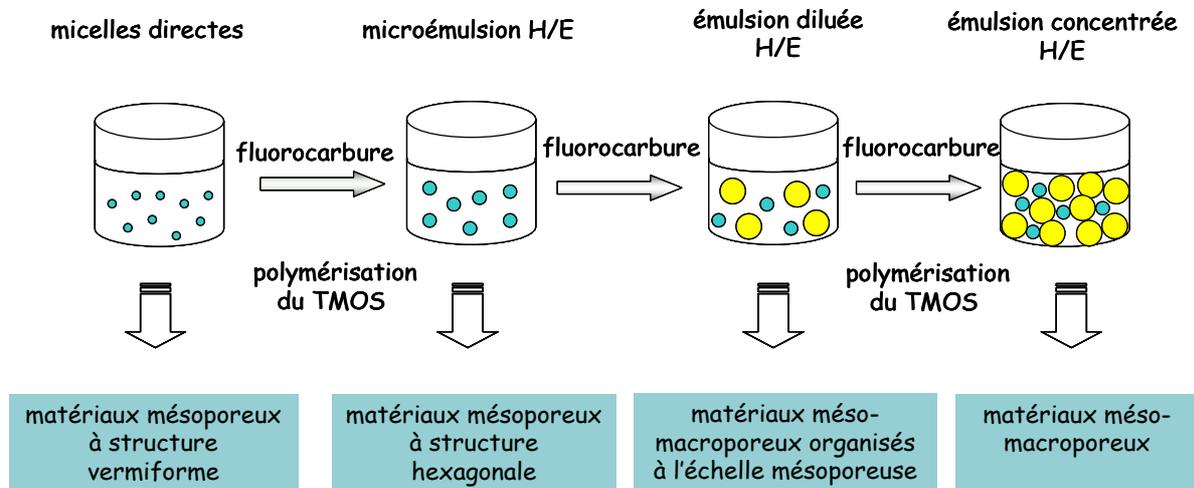


Figure 18. Schéma représentant sommairement la formation de matériaux poreux

L'abaissement du pH du milieu réactionnel a, par ailleurs, conduit à des matériaux développant une macroporosité moins prononcée qu'à pH 2 mais, nous pouvons souligner le rôle important du milieu superacide qui permet d'obtenir un plus haut degré de structuration des canaux mésoporeux et la tendance à la formation de monolithes

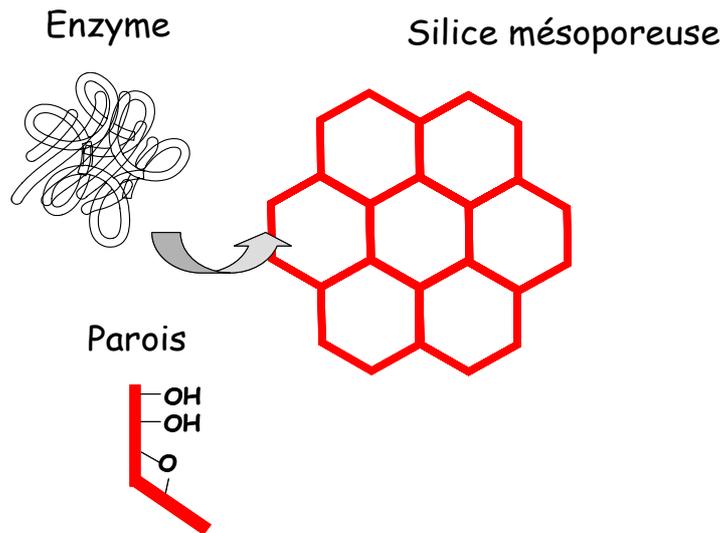
## *Chapitre 5*

### *Immobilisation de biomolécules dans des matrices mésoporeuses*

L'immobilisation de molécules biologiques sur des supports a été décrite dès les années cinquante pour la réalisation de systèmes utilisés comme catalyseurs de bioconversion dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique [106, 41, 107]. Depuis cette période, les domaines d'application, les supports et la nature des biomolécules se sont diversifiés. Par exemple, des anticorps, des antigènes et des fragments d'ADN ont été immobilisés sur des polymères [108] pour des applications biomédicales (tri cellulaire, imagerie), thérapeutiques (enzymothérapie, vaccination) et diagnostiques, en plus de celles dans le domaine de l'agroalimentaire et de la chimie. De ce fait, l'immobilisation de biomolécules a fait l'objet de nombreux travaux.

Parmi les différentes méthodes envisagées pour l'immobilisation d'enzymes, le **procédé sol-gel** s'est montré d'une grande efficacité. Les premiers travaux dans ce domaine, publiés en 1990 par l'équipe de David Avnir, ont montré qu'il est possible d'encapsuler la phosphatase alcaline (enzyme intervenant dans la minéralisation de l'os) dans les gels de silice, sans qu'elle soit dénaturée [109]. Depuis ces travaux, de nombreuses enzymes ont été encapsulées dans ce type de gel en vue de réaliser des **biocapteurs** (glucose oxydase [110]) et des **bioréacteurs** (lipases [111]). La silice, matériau biocompatible présentant une bonne stabilité chimique et mécanique, permet à certaines enzymes, piégées au sein de la matrice poreuse, de conserver leur activité. Cependant, la méthode sol-gel présente des inconvénients majeurs tels que le rétrécissement des canaux lors du séchage du gel et l'inhomogénéité de la taille de pores.

De par leur caractéristiques (surface spécifique élevée, taille des pores uniforme et modulable), les **matériaux mésoporeux structurés** permettent de pallier ces inconvénients. De plus, le nombre élevé de groupements silanols (Si-OH), distribués à la surface du matériau, permet l'ancrage de molécules par liaisons hydrogène. Ainsi, l'utilisation de ces matériaux ouvre de nouveaux horizons dans le domaine des nanobiocapteurs, comme celui de jouer le rôle de nanoréacteur pour réaliser des réactions enzymatiques.



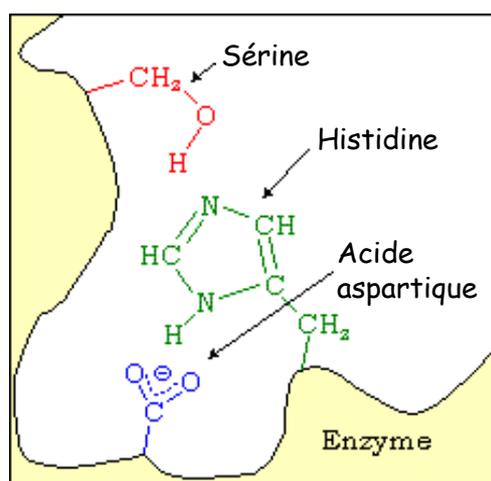
**C'est dans ce cadre que nous proposons d'utiliser les matériaux mésoporeux comme matrices pour l'immobilisation de trois biomolécules: la glucose oxydase (GOD) et deux lipases (MmL et PpL).**

Après avoir examiné les caractéristiques de la matrice ainsi que sa stabilité dans l'eau, nous allons décrire l'immobilisation des trois biomolécules. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sera utilisée pour mettre en évidence la présence de l'enzyme dans la matrice, l'UV-visible du solide pour quantifier le taux de biomolécule immobilisée et enfin le test catalytique pour évaluer l'activité de l'enzyme au sein du matériau.

## I. Travaux antérieurs

### 1. Enzymes et immobilisation

Les enzymes sont des **biocatalyseurs naturels** dont l'utilité est aujourd'hui bien reconnue dans un grand nombre d'applications : synthèse en chimie organique, pharmacie, biovecteurs, piles à biocombustibles [112]. Elles agissent généralement en faibles concentrations et permettent d'accélérer jusqu'à des millions de fois les réactions chimiques. Leur fonction est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier, appelé **site actif**, qui a la forme d'une cavité [113, 114]. Grâce à la présence de groupements peptidiques situés à la surface du site actif, qui servent de sites de reconnaissance et de fixation (sérine, histidine et acide aspartique) (fig. 1), chaque enzyme reconnaît spécifiquement les molécules du substrat selon le principe de complémentarité clé/serrure.



*Figure 1. Site actif d'une enzyme. Les trois acides aminés : sérine, histidine et acide aspartique ont pour rôle d'activer la réaction chimique selon le principe de clé/serrure*

La formation du complexe enzyme/substrat, indispensable à la réaction chimique, induit alors une **spécificité** du substrat lié au site actif. L'enzyme peut alors accélérer une réaction chimique faisant intervenir ce substrat. Bien que les enzymes présentent une spécificité vis-à-vis des réactions chimiques, ce sont des **molécules fragiles**. Sensibles aux conditions extrêmes de température, de pression et de pH, certaines d'entre elles perdent facilement leur activité lorsqu'elles sont exposées à de tels environnements. De plus, une fois la réaction chimique terminée, elles ne sont plus réutilisables, ce qui limite leur utilisation. Une possibilité pour pallier ces inconvénients consiste à **confiner** ces biomolécules dans un support où elles sont protégées tout en préservant leur activité. C'est ce que l'on appelle **l'immobilisation**. Les enzymes ainsi immobilisées peuvent alors devenir recyclables et donc réutilisables pour plusieurs cycles réactionnels. L'immobilisation peut ainsi réduire

considérablement la quantité d'enzyme requise pour effectuer la réaction chimique, ce qui permet de prolonger la durée de vie du bioréacteur et de diminuer son coût.

## 2. Différents modes d'immobilisation

Une étape clé au développement du réacteur enzymatique est **l'immobilisation de la biomolécule**. Les deux méthodes d'immobilisation les plus fréquemment rencontrées dans la littérature sont le greffage par liaison chimique et l'adsorption physique [115].

### a) greffage de la molécule sur un support par liaison chimique

Selon cette approche, la biomolécule est liée par liaison chimique aux groupements fonctionnels de la matrice. De nature covalente, cette liaison assure une fixation stable. Les enzymes ainsi immobilisées ont généralement une durée de vie longue et présentent l'avantage d'être protégées du relargage (désorption de la biomolécule). Cependant, cette méthode est souvent longue et compliquée à mettre en œuvre. Quelques fois, la liaison covalente conduit à de possibles changements dans la conformation tridimensionnelle de l'enzyme et à des degrés de liberté réduits. Cette modification peut alors causer une diminution de l'activité initiale et une réponse réduite de la biomolécule [116].

### b) adsorption physique

Cette méthode d'encapsulation consiste à fixer physiquement la biomolécule dans une matrice. L'avantage est que l'enzyme n'interagit pas chimiquement avec le support ce qui permet de préserver son activité. L'adsorption physique peut se faire selon deux façons :

#### *i. encapsulation ou piégeage*

La biomolécule est ajoutée dans une solution de tensioactif (ou de polymère) puis la polymérisation du précurseur conduit au piégeage de la biomolécule.

La **glucose oxydase** (GOD) a été immobilisé par cette méthode dans des **matériaux mésoporeux silicatés** [117]. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par analyses BET montrent que le matériau conserve sa structure hexagonale pour de faibles taux d'incorporation, alors qu'une transition vers une structure vermiforme a lieu pour des taux plus élevés d'incorporation (3,2 mg/mL de GOD dans la solution micellaire). L'efficacité de

l'immobilisation a été mise en évidence par fluorescence et par spectroscopie IRTF. Les tests d'activité ont montré que la biomolécule reste active au sein de ces matériaux.

Plusieurs **lipases** ont été encapsulées dans les **gels hydrophobes de silice** par Reetz *et al.* [118]. Il a été constaté que l'activité des lipases augmentait de façon importante en fonction de la nature du précurseur silicaté, notamment avec la longueur de sa chaîne alkyle utilisée. L'effet des additifs a aussi été étudié. L'activité de la lipase augmente en présence de macromolécules comme le PEG (polyéthylène glycol) et des protéines (albumine ou gélatine). Cet effet a été associé à la capacité des additifs macromoléculaires à protéger l'enzyme de l'agrégation et de la dénaturation.

Une nouvelle méthode de piégeage d'enzymes a été récemment proposée par Galarneau *et al.* [119]. Elle consiste en la préparation du matériau par association de la lécithine (tensioactif à double chaîne) et du dodécylamine ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ) utilisé comme cosurfactant. La lécithine permet de créer une interface hydrophile/hydrophobe, nécessaire pour obtenir une activité enzymatique et en même temps de contrôler la taille des pores. L'ajout du lactose permet de maintenir la structure tridimensionnelle de l'enzyme qui est à l'origine de son activité. La formation de micelles mixtes a donné, après addition du TEOS, un matériau mésoporeux avec une structure éponge et une taille de pores comprise entre 30 et 40 Å. L'activité de ce système s'est révélée être plus élevée que celle de l'enzyme encapsulée par la méthode sol-gel classique.

#### ii. adsorption sur un substrat

Cette méthode consiste à immerger le support solide dans une solution dans laquelle l'enzyme est solubilisée. L'enzyme peut alors être physisorbée sur le support par des liaisons de faible énergie comme les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène. Les supports les plus fréquemment utilisés sont les verres poreux, les silices, les alumines, les résines ou les biopolymères. La méthode d'adsorption physique présente cependant l'inconvénient du relargage de la molécule. Toutefois, il a été montré que le relargage peut être réduit en bloquant les fonctions hydroxyles de la silice par un traitement de surface : la silylation, qui est réalisée après la physisorption de la biomolécule. Ce traitement rend le matériau plus hydrophobe et diminue le diamètre des pores, permettant ainsi une meilleure fixation de la biomolécule [120].

L'adsorption physique est une méthode attrayante en raison de sa simplicité et du fait qu'elle n'a pas d'impact sur la dénaturation des enzymes. Les matériaux mésoporeux ont été utilisés comme support [121] du fait de leurs propriétés spécifiques, notamment leur grand nombre de sites de fixation. Ainsi, des enzymes (trypsine, cytochrome c, peroxydase) ont été adsorbées avec succès sur les MCM-41 [120-125] et sur les SBA-15 [126,127]. Il a cependant été constaté qu'avec ces deux types de matrice, une partie de la biomolécule est désorbée du matériau en raison de la fragilité des liaisons hydrogène. En effet, les travaux de Corma *et al.* ont déjà montré auparavant que le relargage peut être minimisée si le diamètre des pores est proche des dimensions de l'enzyme [128]. C'est sur la base de ces travaux que Yiu *et al.* ont réussi à minimiser le relargage par modification de la surface des matrices avec des groupements thiols (-SH) [129] ou par fonctionnalisation avec des groupements carboxyliques (-COOH) [130]. Le diamètre des pores peut aussi être contrôlé en combinant des tensioactifs à longueur de chaîne variable et des agents gonflants. A partir de cette méthode, Li *et al.* [131] ont immobilisé la peroxydase horseradish (protéine provenant des racines de radis noirs et ayant pour fonction de décomposer les peroxydes) sur les silices mésoporeuses (MCM-41, SBA-15) à diamètre de pores variable. L'enzyme ainsi immobilisée s'est révélée stable et active pour des diamètres de pores proches des dimensions de la biomolécule.

La **chimie de surface** de la matrice, étudiée par Bosley, s'est aussi révélée importante. Des supports avec de longues chaînes alkyles ont conduit à des activités enzymatiques plus élevées que les surfaces contenant un haut degré d'insaturation [132]. L'étude de l'effet du taux d'encapsulation de lipase immobilisée sur propylène poreux Accurel EP-100 a montré que la courbe de variation de l'activité en fonction du taux de biomolécule immobilisée présentait un maximum. L'auteur a expliqué ce phénomène en divisant la courbe en deux régions : en dessous du maximum, à un taux faible de biomolécule immobilisée, il est possible que la lipase tend à maximiser le contact avec la surface disponible, ce qui peut induire des changements conformationnels de la biomolécule et par suite une perte de son activité. Au-dessus de ce maximum, pour un taux élevé d'enzyme immobilisée, la diminution de l'activité est probablement due à des limitations de réarrangement des molécules sur le substrat. L'auteur souligne que l'addition d'une protéine inerte, par exemple l'ovalbumine, permet, en revanche, d'augmenter l'activité catalytique grâce au blocage des sites d'adsorption restant libres.

L'effet de la **structure interne** de la matrice a été étudié par Al-Duri *et al.* [133] avec la lipase *Candida cylindracea*. L'effet de la surface spécifique, de la porosité et de la distribution de la taille des pores a été étudié en utilisant six polymères hydrophobes. L'enzyme immobilisée sur le support ayant la surface spécifique la plus élevée était la plus active. Cependant, les résultats obtenus avec les cinq autres polymères ont montré que la surface spécifique, bien qu'importante, n'est pas le seul facteur à prendre en compte. Par exemple, le meilleur support a été celui qui avait le plus d'amines libres en surface, groupements qui sont connus pour avoir une affinité élevée pour les lipases.

De façon générale, la littérature montre que les matériaux **hydrophobes** sont de meilleurs supports pour l'immobilisation d'enzymes. La quantité d'enzyme adsorbée sur ces supports est plus élevée et l'enzyme est plus active que lorsqu'elle est immobilisée sur des supports hydrophiles.

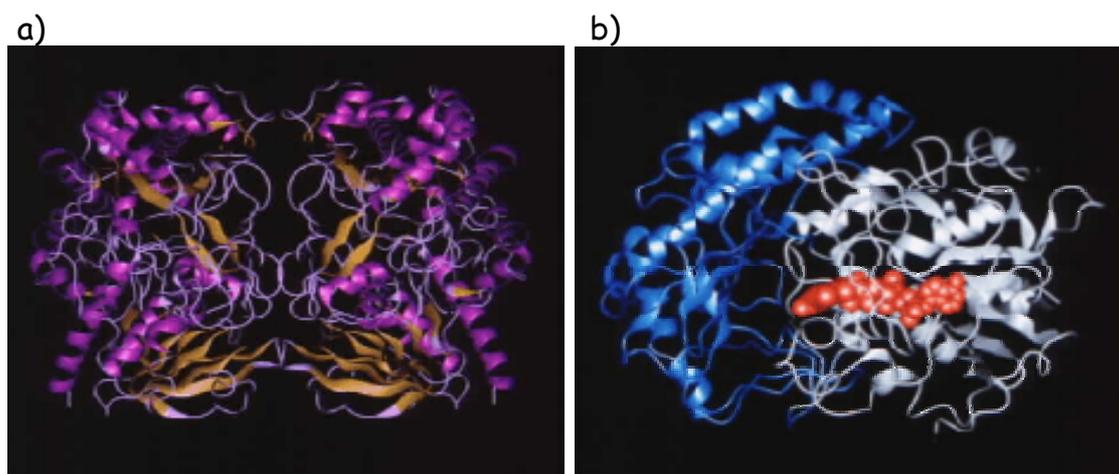
Comme nous l'avons vu, grâce à leurs propriétés, les matériaux mésoporeux permettent de pallier les inconvénients des silices élaborés par la procédure sol-gel classique, c'est-à-dire sans tensioactif, pour l'encapsulation d'enzymes. L'utilisation de tensioactifs fluorés permet d'améliorer la stabilité hydrothermale des matériaux ce qui est un avantage pour l'adsorption d'enzymes sur un substrat. En effet, il ne faut pas que les propriétés de la matrice soient altérées lorsqu'elle est placée dans la solution tampon contenant l'enzyme.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé ce type de matériau pour adsorber la Glucose Oxydase (GOD) et deux lipases : la *Mucor miehei* (MmL) aussi appelée *Rhizomucor miehei* (RmL) et la *Porcine pancreatic* (PpL). Le tensioactif utilisé pour préparer le matériau est le  $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$  noté  $R_8^F(EO)_9$  qui conduit à des structures organisés sans ajout d'additifs. En effet, l'état de surface des matériaux mésoporeux synthétisés à l'aide de ce tensioactif a fait l'objet d'une étude détaillée au laboratoire [153].

### 3. Structure et caractéristiques des biomolécules utilisées

#### a) La glucose oxydase : une flavoprotéine

La glucose oxydase ou  $\beta$ -D-Glucose : oxygène 1-oxydoréductase, EC 1.1.3.4\* (notée GOD) est une enzyme rencontrée dans des milieux divers de culture champignon comme par exemple *Aspergillus oryzae*, *Penicillium notatum*, *Penicillium glaucum*, *Phanerochaete chrysosporium* et *Talaromces flavins* [134]. La plupart des études concernant cette molécule sont réalisées à partir de l'enzyme extraite de *Aspergillus niger* et de *Penicillium amagasakiense*. Les enzymes extraites de ces différentes sources présentent toutefois des similarités. Elles sont toutes constituées de deux sous unités identiques, liées entre elles de façon non covalente (fig. 2a). C'est uniquement sous la forme de dimère que la molécule est active [135].



**Figure 2.** Structure cristallographique d'une molécule de GOD représentée en entier (a) et sous unité de la molécule où est représenté le FAD en rouge (b). La molécule est globulaire.

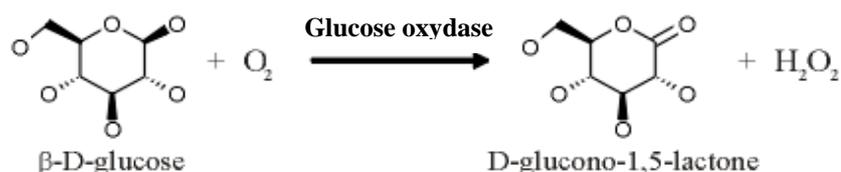
Chaque sous unité de la molécule est constitué de deux domaines : l'un est liée de façon non covalente à une molécule non protéique appelée Flavine Adénine Dinucléotide (FAD) (fig. 2b, en rouge) et l'autre se lie au substrat du  $\beta$ -D-glucose [136].

---

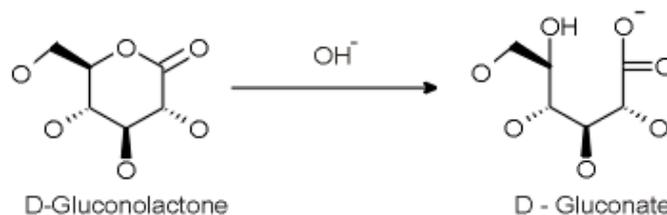
\* La nomenclature EC (Enzyme Commission, Commission des Enzymes) ne spécifie pas les enzymes mais les réactions catalysées par des enzymes. A chaque enzyme, elle associe un code constitué de quatre nombres qui indiquent dans l'ordre : le type de réaction catalysée, le substrat général impliqué dans la réaction, le substrat spécifique impliqué et le numéro de série de l'enzyme.

Le FAD est une coenzyme d'oxydoréduction dont la partie réactive (l'isoalloxasine) lui confère des propriétés d'accepteur-donneur d'électrons et de protons. C'est elle qui joue le rôle principal dans l'activité catalytique de la GOD. L'un des intérêts biologiques de la GOD est qu'elle participe à un processus de défense antibactérien grâce au peroxyde d'hydrogène, qui se produit par la réaction enzymatique qu'elle catalyse. Elle est, de loin, l'enzyme la plus étudiée dans la littérature en raison de son importance dans le domaine médical [137] et notamment pour la réalisation de dispositifs individuels (biocapteurs) permettant le dosage du glucose chez les patients diabétiques [110]. La molécule utilisée dans ce travail est extraite de *Aspergillus niger* (fournisseur Sigma, type X-S, 75% de protéine,  $M_w = 154$  kDa). Elle présente une conformation globulaire avec des dimensions de  $70\text{\AA} \times 55\text{\AA} \times 80\text{\AA}$ .

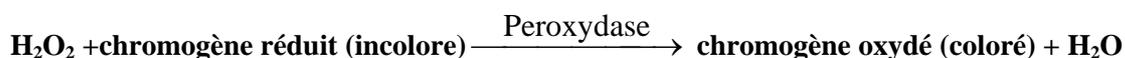
*Mécanisme d'action* : La réaction catalysée par la GOD est l'**oxydation** du  $\beta$ -D-Glucose en D-Glucono-1,5-lactone associée à la **réduction** de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) en peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).



Le D-Glucono-1,5-lactone est ensuite spontanément hydrolysée en D-Acide gluconique (D-Gluconate) selon la réaction :



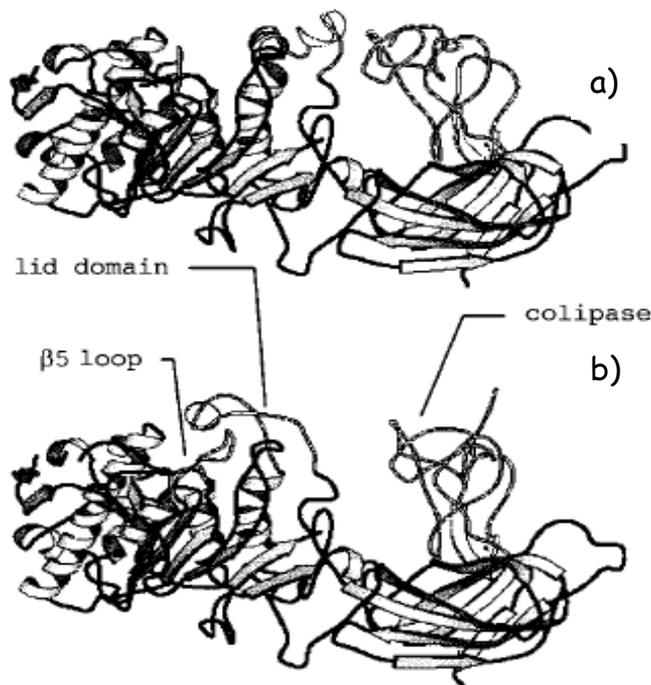
Le bilan de la réaction se traduit par le transfert de deux électrons et deux protons d'une molécule de glucose à une molécule d' $O_2$ . Cette réaction peut être suivie en colorimétrie par couplage avec une autre réaction enzymatique, catalysée par la peroxydase. En effet, en présence de la peroxydase, le peroxyde d'hydrogène qui se produit pendant la réaction ci-dessus, oxyde un chromogène en le colorant :



Nous mettrons à profit cette réaction dans la dernière partie de ce chapitre.

b) Les lipases

Les lipases (triacylglycérol ester hydrolases, EC 3.1.1.3) sont des enzymes qui catalysent les réactions de décomposition des triglycérides en acides gras et glycérol. Elles existent dans les microorganismes, les plantes et les animaux où elles jouent un rôle clé au niveau du métabolisme des lipides dans la cellule et donc au fonctionnement des membranes biologiques. En termes d'activité, les lipases ont été décrites pour la première fois par Sarda et Desnuelle, en 1958, par la notion d'**activation interfaciale** [138]. Cette étude a montré que l'activité des enzymes est faible dans une solution de monomères de tensioactif, alors qu'elle est fortement accrue lorsque des agrégats macromoléculaires (émulsions ou microémulsions) sont présents. L'origine de cette activation a été mise en évidence seulement en 1990 grâce aux études cristallographiques. L'étude de la structure tridimensionnelle des lipases a permis de comprendre que l'activation interfaciale serait liée à la présence d'une boucle peptidique couvrant le site actif de l'enzyme sous la forme d'un **lid** (couvercle) [113, 114]. Le lid présente une conformation flexible et peut s'ouvrir et se fermer selon la nature du substrat [139]. La figure 3 illustre l'activation interfaciale du complexe lipase pancréatique humaine (HPL)–colipase.



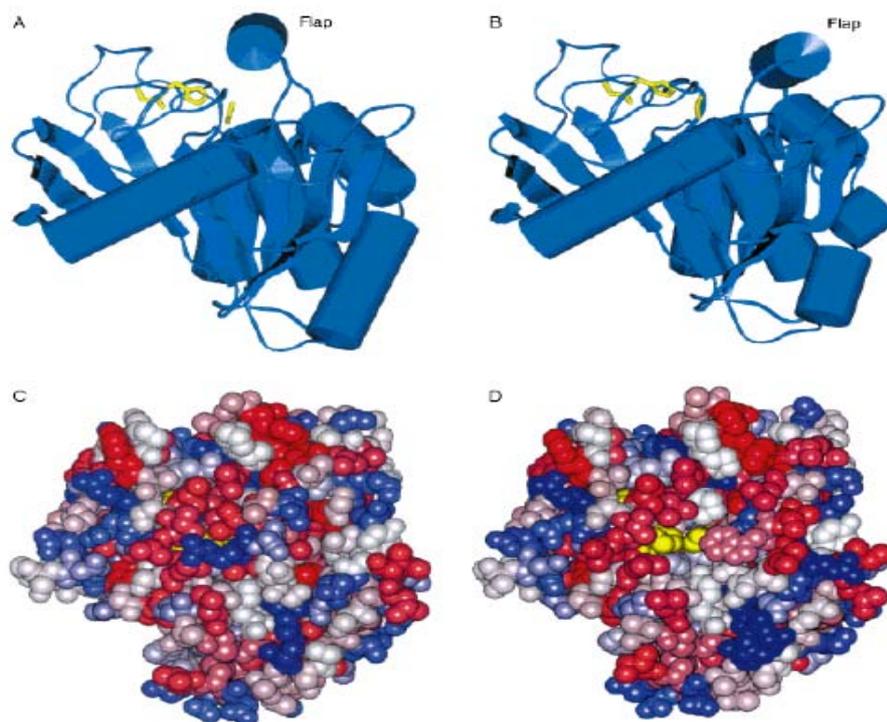
**Figure 3.** Structure du complexe lipase pancréatique humaine (HPL) – colipase dans sa conformation ouverte (a) et fermée (b). Le changement de conformation du lid se produit pendant l'activation interfaciale. (Extrait de [113]).

Les études cristallographiques réalisées sur cette lipase par Winkler *et al.* [113] montrent l'existence de deux domaines : l'un constitué d'une séquence d'hélices  $\alpha$  et de feuillets  $\beta$  où se trouve le site actif de l'enzyme et l'autre, placé en bout de chaîne où la colipase se lie. Sous sa conformation fermée, le lid empêche le substrat d'entrer dans le site actif, tandis qu'en présence de micelles mixtes constituées de sels biliaires et de phospholipides, le lid s'ouvre et expose le site actif au substrat. **Ainsi, de façon générale, ce changement conformationnel des lipases nécessite une interface eau/lipide qui est à la base de leur fonctionnement.**

Agissant à l'interface entre deux milieux non miscibles, les lipases présentent une double activité [139, 140]. En milieu aqueux elles catalysent l'**hydrolyse** des triglycérides en acides gras et glycérol, tandis qu'en milieu non aqueux (solvant organique), elles jouent le rôle inverse, catalysant l'**estérification**. Du fait de leurs propriétés biochimiques et physiologiques spécifiques, les lipases ont fait l'objet de nombreux travaux et elles occupent aujourd'hui une place importante dans le domaine agroalimentaire, les détergents, le papier, la synthèse organique et l'industrie pétrolière [140].

Les premiers essais d'immobilisation de lipases, réalisés par Manfred Reetz, ont été au départ décevants, car ces enzymes perdaient leur activité lorsqu'elles étaient encapsulées au sein d'un gel de silice hydrophile. L'encapsulation dans des gels hydrophobes a, en revanche, conduit à des activités vis-à-vis de l'estérification en solvant organique cent fois supérieures à celle de l'enzyme libre [141]. Ces gels, déposés à la surface des billes de silice, peuvent alors être utilisés pour la réalisation de bioréacteurs.

Les deux lipases utilisées dans ce travail, la *Mucor miehei* Lipase (MmL) et la *Porcine pancreatic Lipase* (PpL), ont été fournies par Fluka et Aldrich respectivement. La lipase *Mucor miehei* (MmL) est une enzyme d'origine fongique (champignon) extraite de *Aspergillus oryzae*. Sa structure a été décrite pour la première fois par Brady *et al.* [114] et par Brzozowski *et al.* [139]. L'étude cristallographique à trois dimensions indique que l'activité interfaciale de l'enzyme serait due à la présence d'une boucle peptidique amphiphile (le lid) couvrant le site actif de l'enzyme en solution. Au contact avec une interface lipide/eau, le lid subit un réarrangement dans sa conformation et ceci rend le site actif accessible au substrat. En raison de la flexibilité de son lid, la MmL est la lipase qui a été utilisée comme modèle pour l'étude de l'activation interfaciale. Du point de vue pratique, elle est utilisée comme catalyseur essentiellement dans les réactions d'estérification [142] et de transestérification [143].



**Figure 4.** Structure de la lipase *Mucor miehei* dans sa conformation fermée (A, C) et ouverte (B, D). A et B (vue latérale), C et D (vue du haut): la triade catalytique (en jaune) et les éléments structuraux (feuillettes  $\beta$  et hélices  $\alpha$ ) caractéristiques de toutes les lipases. Après ouverture du lid la triade catalytique devient accessible au substrat (D). (Extrait de [138]).

La lipase PpL est une petite molécule globulaire avec une masse moléculaire de 45-50 kDa [144] et des dimensions approximativement de 46 Å x 26 Å x 11 Å [145]. Sa structure est similaire à celle de la lipase pancréatique humaine (fig. 3). En effet, l'étude menée par Mead *et al.* sur la structure cristalline des lipases pancréatiques montre qu'elles sont toutes constituées de deux régions distinctes : un domaine large constitué majoritairement de fonctions amine et un domaine plus petit constitué de groupements carboxyliques terminaux, les deux domaines étant connectés par une chaîne peptidique flexible [146].

Malgré leur similarité au niveau de la structure et du mode de fonctionnement, les lipases présentent cependant des propriétés catalytiques différentes. Ainsi, chaque lipase est spécifique à une réaction catalytique donnée. C'est pourquoi nous avons choisi dans ce travail deux réactions catalytiques différentes pour tester l'activité des deux lipases : l'estérification de l'acide laurique par le propanol (catalysée par la MmL) et l'hydrolyse de la triacétine (catalysée par la PPL). Ces réactions seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

## II. Mode opératoire et techniques de caractérisation

La partie qui suit s'attachera à décrire les caractéristiques de la matrice, sa stabilité dans l'eau ainsi que le mode opératoire suivi pour l'immobilisation des trois biomolécules.

### 1. Conditions de synthèse de la matrice

Les matériaux ont été préparés à la température ambiante avec 10% de  $R_8^F(EO)_9$  à pH 2 et avec un rapport  $R_8^F(EO)_9/TMOS = 0,5$ .

### 2. Mode opératoire pour l'immobilisation des biomolécules

L'immobilisation et la caractérisation des matériaux comprennent 4 étapes :

1. *Préparation des solutions contenant la biomolécule* : Des quantités connues de biomolécule sont solubilisées dans 20 ml de solution tampon à pH 7. Ces solutions sont maintenues sous agitation à 300 rpm pendant une heure.

2. *Immersion de la matrice dans la solution* : 5 mL de chaque solution sont prélevés et 0,25 g de silice mésoporeuse y sont ajoutés. La solution est maintenue sous agitation pendant 4 heures à la température ambiante. Ces quatre heures correspondent au temps au bout duquel la biomolécule ne s'adsorbe plus (ou peu) dans la matrice. Il a été déterminé en faisant une étude préalable qui consiste à immerger la matrice dans une solution contenant 1mg/mL de biomolécule et à suivre, par spectroscopie UV-visible du liquide, la quantité de biomolécule restant dans le surnageant au cours du temps. Cette quantité diminue brusquement pendant les quatre premières heures de la physisorption (*i.e.* la molécule s'adsorbe sur le solide) puis, au-delà de ce temps, elle n'évolue pratiquement plus.

3. *Centrifugation et récupération du solide* : Les échantillons sont ensuite centrifugés à 5000 tours/min pendant 6 minutes. Le solide est récupéré après filtration sous vide avec du papier filtre en cellulose (Whatman) dans un entonnoir Büchner et rincé trois fois à l'eau bidistillée (20-25 mL) et une dernière fois à l'acétone (10-15 mL). Les échantillons sont ensuite séchés à la température ambiante.

4. *Activité de l'enzyme* : Enfin, le test d'activité sur une réaction catalysée par chaque enzyme a été réalisé.

### 3. Techniques de caractérisation

Des analyses par diffraction des rayons X et par adsorption d'azote ont été effectuées pour suivre l'évolution de la structure et de la texture des matériaux dans lesquels la biomolécule a été immobilisée. Ces techniques ont été présentées dans le chapitre 2.

L'identification des bandes de vibration, caractéristiques des groupements polypeptidiques, a été analysée par spectroscopie infrarouge, tandis que l'évaluation de la concentration de biomolécule immobilisée a été effectuée à partir des spectres de réflexion diffuse par UV-visible du solide.

*Les expériences de IRTF et de UV-visible du solide ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR, 7564 CNRS, UHP, Nancy 1).*

#### a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier les fonctions spécifiques qui caractérisent l'enzyme *i.e.* fonctions amine (-NH<sub>2</sub>) et fonctions carboxyle (-COOH). Les liaisons interatomiques de ces fonctions entrent en vibration sous l'action du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. Chaque vibration donne lieu à une absorption. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel ces fonctions se trouvent. Ainsi, des informations peuvent être obtenues aussi sur les interactions entre la matrice et la biomolécule grâce au suivi de la bande d'absorption associée aux groupements silanols (Si-OH) de surface, ces derniers étant susceptibles d'interagir avec les groupements fonctionnels des enzymes par des liaisons hydrogène.

Les spectres ont été collectés en utilisant un équipement Harrick DRA-2CI et une cellule Harrick HVC-DRP. Dans un premier temps, les matériaux mésoporeux ont été dispersés à une concentration de 15% dans une matrice de KBr utilisée comme poudre non absorbante de référence. Puis, les échantillons ont été maintenus sous vide, à des pressions inférieures à 10<sup>-4</sup> mbar, et les spectres ont été enregistrés en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 8 cm<sup>-1</sup>, un nombre de scans de 50 et un temps d'acquisition de 5 minutes. L'ordonnée des spectres est exprimée en absorbance qui est définie comme  $A = \log(1/R)$  où R est la réflectance exprimée par le rapport entre la réflectance de l'échantillon (R<sub>e</sub>) et la réflectance du KBr (R<sub>r</sub>) ( $R = R_e/R_r$ ).

### b) Spectroscopie UV-Visible

Nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible du solide pour mesurer la quantité de biomolécule immobilisée. Cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert qui exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance  $A$  et trois paramètres qui sont : la concentration de l'espèce absorbante  $c$ , la longueur du trajet optique  $l$  et le coefficient de l'extinction molaire  $\varepsilon_\lambda$  qui rend compte de la capacité de l'espèce à absorber la lumière à la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette loi s'exprime comme  $A_\lambda = \varepsilon_\lambda lc$ .

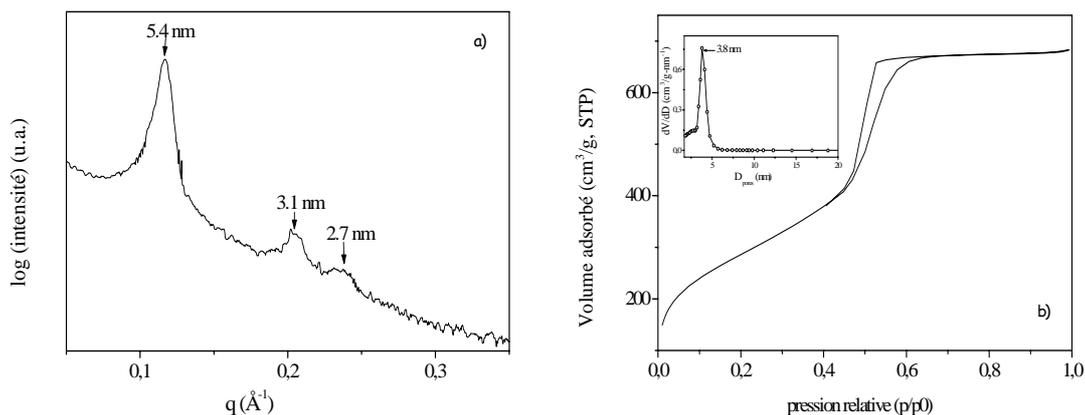
A partir du spectre d'absorption de la GOD, on peut mesurer, à une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 280$  nm), la variation de l'absorbance pour différentes concentrations connues en biomolécule. Ceci permet d'établir la droite d'étalonnage  $A = f(c)$  pour une valeur de  $\lambda$  à  $\varepsilon$  constant. Il est alors possible de déterminer la concentration de biomolécule immobilisée à partir de la droite d'étalonnage.

Les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés entre 200 et 600 nm sur un spectromètre Cary 5G UV Vis-NIR. De la même manière qu'en spectroscopie IRTF, la réflectance spectrale relative ( $R$ ) est définie comme le rapport entre le flux reflété par l'échantillon ( $R_e$ ) et celui reflété par la référence, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), ( $R_r$ ). L'absorbance est définie comme  $A = \log(R/R_0)$  où  $R_0$  est la réflectance de la matrice silicatée sans biomolécule.

## III. Caractéristiques de la matrice

### 1. **Structure et texture**

Le diffractogramme de la matrice présente trois raies situées à 5,4 nm, 3,1 nm et 2,7 nm, indiquant un arrangement des canaux selon une symétrie hexagonale (fig. 5a). Le diamètre de pores est centré à 3,7 nm et la surface spécifique est de 1130 m<sup>2</sup>/g environ (fig. 5b).



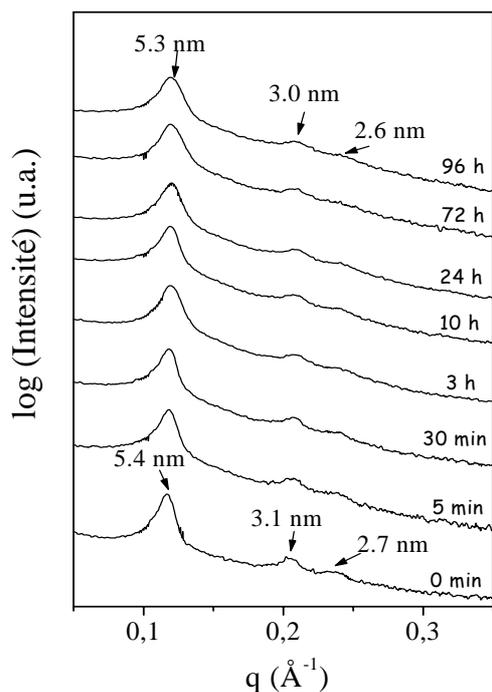
**Figure 5.** Structure et texture de la matrice. Diffractogramme de rayons X (a) et isotherme d'adsorption d'azote avec distribution de la taille des pores en encart (b)

## 2. Stabilité de la matrice dans l'eau à température ambiante

Avant d'immobiliser la biomolécule, nous avons testé la stabilité de la matrice dans l'eau. Il a été montré que la mise au contact de la matrice silicatée avec de l'eau, plus particulièrement l'eau bouillante, affecte les propriétés structurales et texturales du matériau [35, 148-150] conduisant à une déstructuration des canaux.

Compte tenu de ces résultats, le suivi de l'évolution de la stabilité de la matrice immergée dans l'eau s'avère important. Etant donné que nos expériences de physisorption sont réalisées à la température ambiante, cette étude de la stabilité de la matrice dans l'eau a été limitée, elle aussi, à la température ambiante.

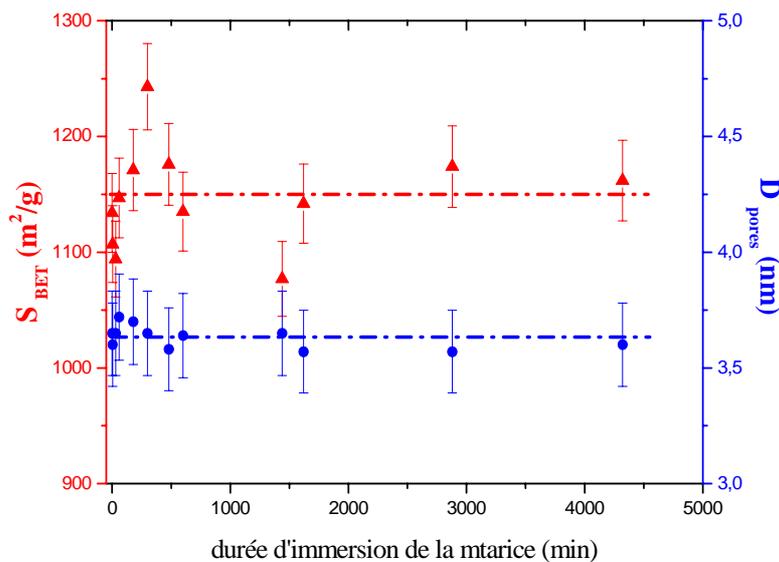
*Mode opératoire et caractérisation :* 5 g de matrice sont introduits dans 100 mL de solution tampon à pH 7. Un échantillon d'environ 0,3 mL est prélevé à des intervalles de temps réguliers pendant 96 heures. Il est rincé à l'acétone (10-15 mL) puis, filtré sous vide avec du papier filtre en cellulose (Whatman) dans un entonnoir Büchner. Les poudres récupérées sont ensuite séchées à l'air à la température ambiante, puis analysées par diffraction des rayons X et par adsorption-désorption d'azote. Les diffractogrammes montrant l'évolution de la structure de la matrice à quelques temps représentatifs (allant de 0 à 96 heures) sont présentés sur la figure 6.



**Figure 6.** Evolution de la structure de la matrice en fonction de la durée d'immersion dans l'eau à la température ambiante

Nous constatons que les trois réflexions caractérisant la structure hexagonale sont présentes sur le diffractogramme sur toute la durée de l'expérience (c'est-à-dire quatre jours). Pendant cette période, la structure des matériaux n'est donc pas affectée après leur immersion dans l'eau.

L'évolution de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et du diamètre des pores ( $D_{\text{pores}}$ ) en fonction de la durée d'immersion (fig. 7) montre qu'il n'y a pas de réel changement ; les valeurs restent pratiquement constantes à  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $3,7 \text{ nm}$ , respectivement



**Figure 7.** Evolution de la surface spécifique ( $\blacktriangle$ ) et du diamètre des pores ( $\bullet$ ) en fonction de la durée d'immersion de la matrice dans l'eau.

A partir de ces résultats, nous concluons que les caractéristiques de la matrice ne sont pas modifiées lors de son immersion dans l'eau pendant quatre jours à la température ambiante.

### 3. Spectres IRTF : Bandes caractéristiques

Le spectre IRTF de la matrice, enregistré dans la région entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  et entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ , est présenté sur la figure 8. La surface des matériaux silicatés est couverte de groupements silanols. Selon leur environnement (libres ou liés par liaison hydrogène) et leur accessibilité (de surface ou internes), ces groupements peuvent être différenciés par spectroscopie infrarouge. Ainsi, sur la figure 8a, la bande intense à  $3741\text{ cm}^{-1}$  caractérise les silanols libres [147], tandis que les liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle (-OH) et l'eau sont représentées par l'absorption en dessous de  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

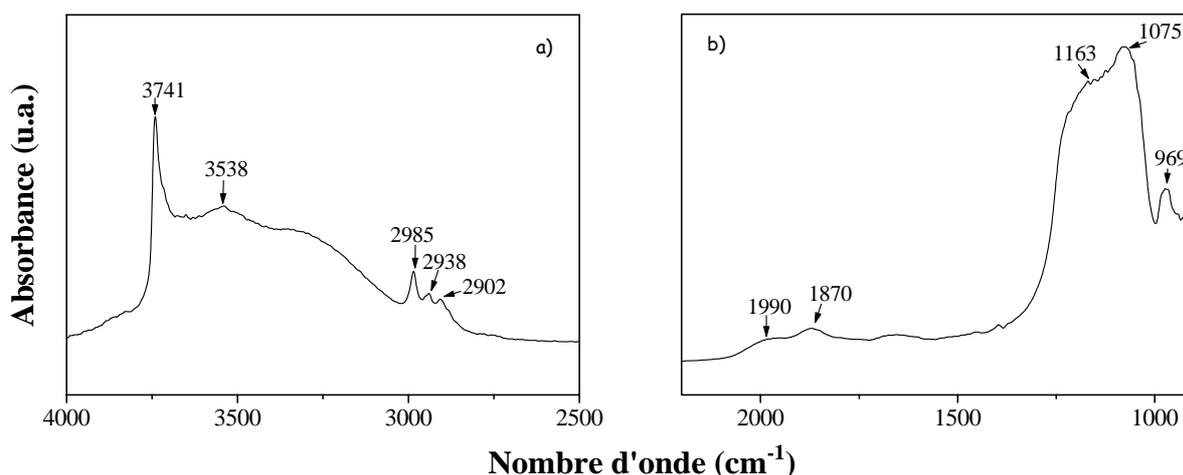
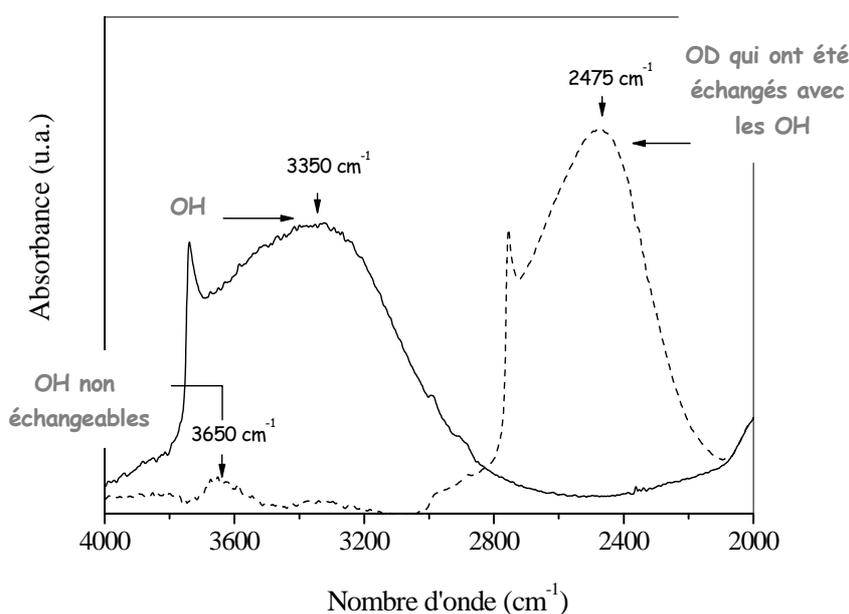


Figure 8. Spectre IRTF de la matrice silicatée.

Les bandes caractéristiques de la silice sont observées typiquement en dessous de  $1800\text{ cm}^{-1}$ . La bande large et intense, avec un maximum à  $1075\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $1163\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique de l'élongation vibrationnelle antisymétrique des ponts siloxane, Si-O-Si. L'absorption moins intense à  $969\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'élongation Si-O des silanols libres. Les bandes à  $2985$ ,  $2938$ , et  $2902\text{ cm}^{-1}$  sont associées à l'élongation des groupements C-H présents dans le tensioactif qui n'a pas été complètement éliminé après le lavage à l'éthanol. Notons ici que l'absorption associée à la liaison C-F est absente sur le spectre. Le nombre de groupements OH a été estimé entre 3,5 et 4 OH/nm<sup>2</sup> par des analyses thermogravimétriques [153].

#### 4. Accessibilité des silanols

Pour que l'enzyme s'adsorbe sur les matériaux, il faut que des groupements silanols soient accessibles. Une étude antérieure menée au laboratoire a permis de vérifier l'accessibilité des silanols en réalisant des expériences qui consistent à mettre en contact la matrice avec  $D_2O$ . La comparaison de l'intensité de la bande d'absorption associée aux groupements OD formés par échange isotopique avec celle de la bande d'absorption correspondant aux groupements OH non échangés permet ensuite d'évaluer le taux de silanols disponibles. L'expérience a été réalisée sous une pression de 27 mbar pendant dix minutes, puis l'échantillon a été tiré sous vide à  $10^{-4}$  mbar.



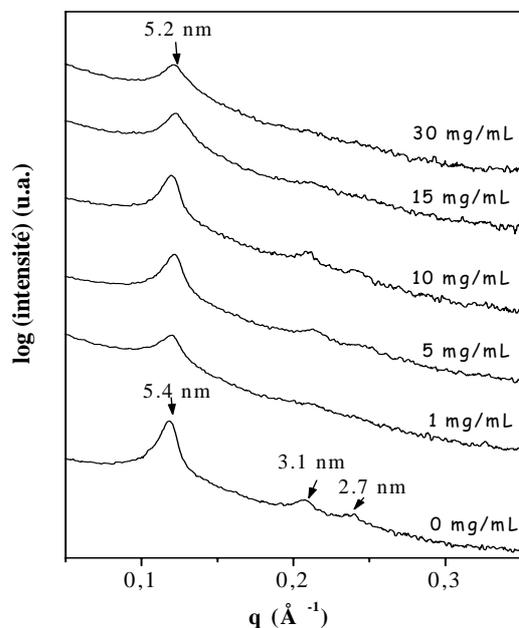
**Figure 9.** Bandes de vibration  $\nu(O-H)$  et  $(\nu+\delta) O-H$  obtenus avant (—) et après (...) l'échange avec le deutérium à la température ambiante.

Sur le spectre en pointillé de la figure 9, la bande d'absorption à  $2475\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements OD qui ont été échangés avec les groupements hydroxyles OH, tandis que la bande de faible intensité à  $3650\text{ cm}^{-1}$  est associée aux silanols du « bulk » (ceux qui ne sont pas accessibles au  $D_2O$ ). Le rapport entre les aires de ces deux bandes montre que plus de 95% des groupements OH peuvent être échangés. **Ainsi la majeure partie des silanols du matériau est accessible à l'eau lourde.**

## IV. Immobilisation de la GOD

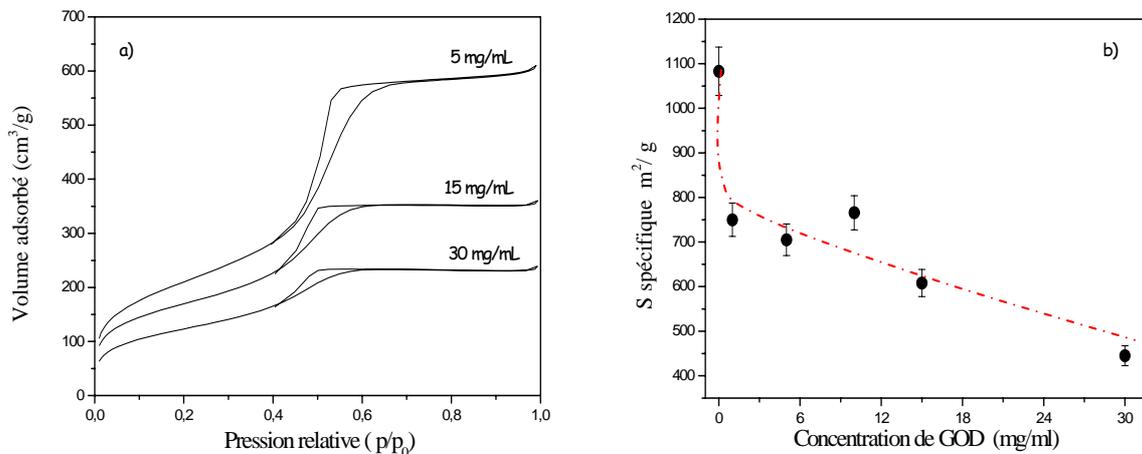
### 1. Caractéristiques de la matrice après adsorption de la GOD

L'évolution de la structure des matériaux avec la concentration de GOD dans la solution est présentée sur la figure 10.



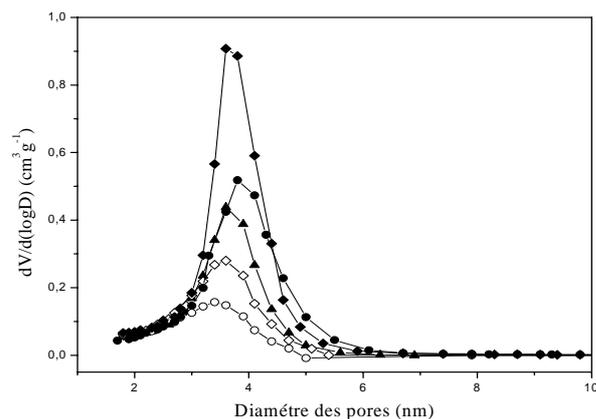
**Figure 10.** Evolution de la structure des matériaux après adsorption de la GOD en fonction de la concentration de biomolécule dans la solution.

Lorsque la concentration de GOD augmente de 0 à 30 mg par mL de solution, la position des trois raies n'évolue pratiquement pas. Ainsi, dans la gamme des concentrations utilisées, l'enzyme ne perturbe pas (ou très peu) la structure du matériau. Pour toutes les concentrations utilisées, des isothermes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux, sont obtenues (fig. 11a).



**Figure 11.** Allure des isothermes d'adsorption (a) et évolution de la surface spécifique des matériaux (b) en fonction de la concentration de GOD dans la solution.

Les valeurs des surfaces spécifiques, déterminées par la méthode BET, diminuent de façon importante de 1100 m<sup>2</sup>/g (en absence de la biomolécule) à 445 m<sup>2</sup>/g pour une concentration de 30 mg/mL (fig. 11b). La distribution de la taille des pores est relativement étroite et elle s'élargit avec l'augmentation de la concentration de biomolécule (fig. 12). Cette distribution est centrée à 3,7 nm et le diamètre ne varie pratiquement pas (ou peu) au cours de l'adsorption. En effet, il atteint 3,4 nm pour une concentration de 30 mg/mL de GOD en solution.

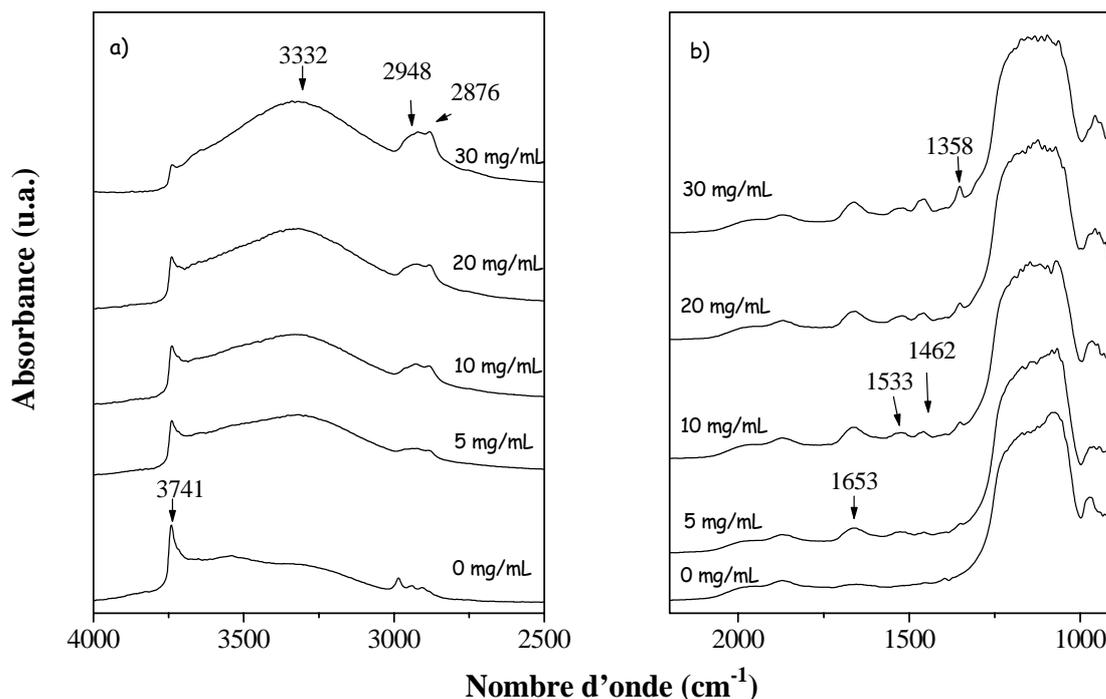


**Figure 12.** Distribution de la taille des pores des matériaux après adsorption de la GOD en fonction de la concentration de biomolécule dans la solution ◆ 0 mg/mL, ● 5 mg/mL, ▲ 10 mg/mL, ◇ 15 mg/mL, ○ 30 mg/mL.

## 2. Mise en évidence de la présence de la GOD

Avant l'analyse, les échantillons ont subi un dégazage sous vide afin d'éliminer l'eau physisorbée. Les spectres IRTF ont été enregistrés dans la région 2500-4000 cm<sup>-1</sup> et 900-1800 cm<sup>-1</sup> pour des concentrations variant entre 0 et 30mg/mL de biomolécule en solution.

De façon générale, les bandes d'absorption caractéristiques des protéines et attribuées aux vibrations des groupements polypeptidiques, apparaissent typiquement dans la région comprise entre 1900 et 1200 cm<sup>-1</sup>. La GOD comporte des groupements carboxyles (-COOH) et des fonctions amine (-NH<sub>2</sub>). La bande d'élongation du groupement carbonyle C=O (amide I) apparaît dans la région 1700-1600 cm<sup>-1</sup>. La bande attribuée à la déformation angulaire de la liaison N-H avec une contribution de l'élongation C-N est localisée entre 1580 cm<sup>-1</sup> et 1510 cm<sup>-1</sup> (amide II). La déformation N-H et les vibrations d'élongation correspondant à C-C $\alpha$  et C-N (amide III) sont détectées entre 1400 et 1200 cm<sup>-1</sup> avec une plus faible intensité que les vibrations associées aux amides I et II. Enfin, les bandes d'adsorption caractérisant l'élongation N-H (amide A) et l'élongation N-H en résonance de Fermi avec la première harmonique de la vibration de l'amide II (amide B) peuvent être observées au-dessus de 3000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres des échantillons sont présentés sur la figure 13.

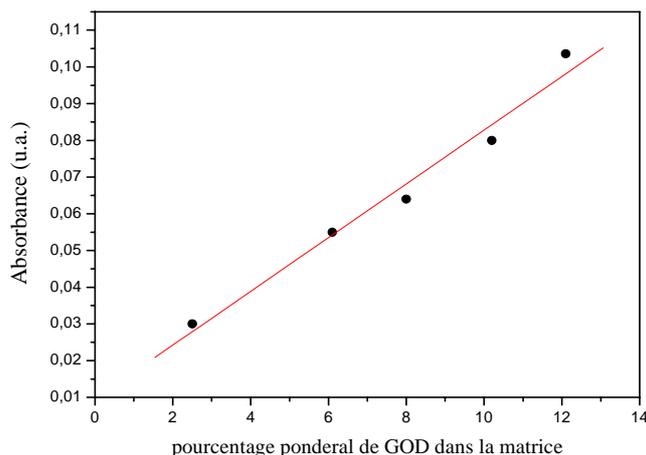


**Figure 13.** Spectres IRTF obtenus après adsorption de la GOD dans la matrice silicatée en fonction de la concentration de biomolécule variant entre 0 et 30 mg/mL.

En comparant ces spectres avec celui de la matrice (fig. 8) nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à  $3332\text{ cm}^{-1}$ ,  $1653\text{ cm}^{-1}$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$  et  $1358\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être associées à la vibration d'élongation N-H de l'amide A ( $3332\text{ cm}^{-1}$ ) et aux amides I ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ), II ( $1533\text{ cm}^{-1}$ ) et III ( $1462$  et  $1358\text{ cm}^{-1}$ ) des polypeptides. L'apparition de ces bandes d'absorption ainsi que l'augmentation de leur intensité avec la teneur en GOD confirment clairement que la biomolécule est immobilisée dans les matériaux. De plus, on note que l'intensité de la vibration à  $3741\text{ cm}^{-1}$ , associée aux silanols libres, s'atténue progressivement lorsque la concentration de biomolécule augmente.

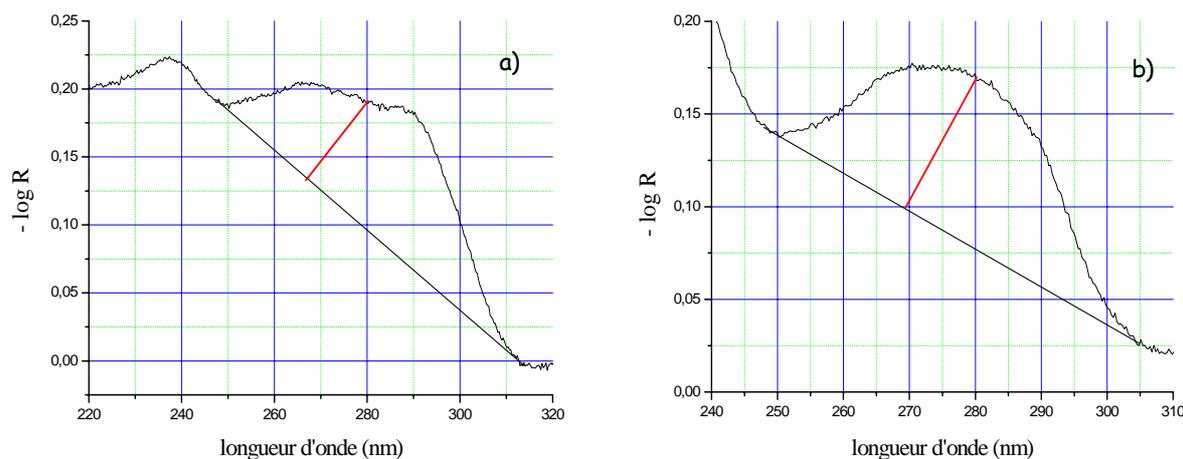
### 3. Estimation de la quantité de GOD immobilisée

La droite d'étalonnage déterminée par spectroscopie UV-visible, est présentée sur la figure 14.



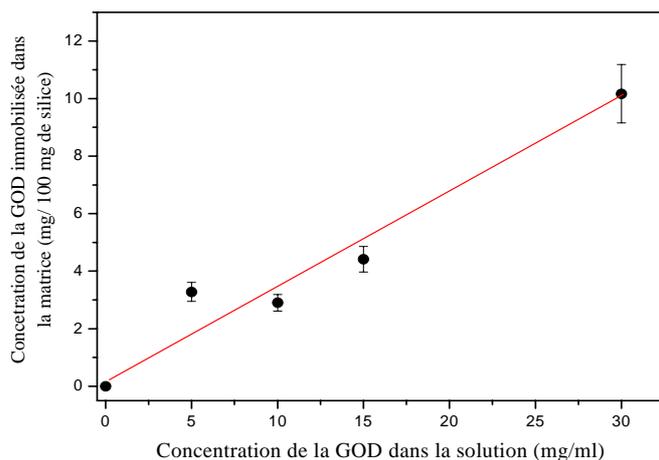
**Figure 14.** Droite d'étalonnage établie par réflexion diffuse d'UV-visible de la GOD dispersée dans la matrice silice.

Pour tracer cette droite, différentes quantités connues de GOD ont été dispersés mécaniquement dans 100 mg de matrice silicatée de façon à obtenir des concentrations variant entre 2 et 12%. Sur la figure 15 sont présentés deux spectres typiques de la GOD dispersée (a) et immobilisée dans la matrice (b).



**Figure 15.** Spectres typiques de réflexion diffuse de la GOD dispersée à 10,2% (a) et de la GOD immobilisée à partir d'une solution de 30 mg/mL de biomolécule (b) dans la matrice silicatée.

La mesure de l'absorbance consiste à tracer la ligne de base passant par les deux extrémités de la courbe et à relever la hauteur du pic tracée perpendiculairement à cette ligne, à  $\lambda=280$  nm. Cette hauteur, convertie en absorbance, est reportée sur la droite d'étalonnage et permet de connaître la concentration en biomolécule immobilisée. L'évolution de la quantité de GOD immobilisée en fonction de la concentration d'enzyme dans la solution est présentée sur la figure 16.



**Figure 16.** Evolution de la quantité de GOD immobilisée dans la matrice en fonction de la concentration de GOD dans la solution.

On constate que, pour des concentrations variant entre 5 et 30 mg de biomolécule par mL de solution, la quantité de GOD adsorbée dans la matrice varie proportionnellement de 3,1 à 10 %. Ce résultat est en bon accord avec les analyses IRTF qui montrent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption de la biomolécule avec sa concentration en solution.

#### 4. Activité de la GOD

##### a) Réaction d'oxydation du $\beta$ -D-glucose

L'activité de la GOD immobilisée a été testée par une méthode colorimétrique en mettant à profit une réaction enzymatique catalysée par la peroxydase. La GOD catalyse d'abord, en présence d'oxygène moléculaire, la réaction d'oxydation du  $\beta$ -D-glucose en acide gluconique et en peroxyde d'hydrogène. Puis, la peroxydase catalyse la réaction de 4-aminoantipyrine (de couleur jaune pâle) avec le peroxyde d'hydrogène pour former la quinoneimine (de couleur rouge vif).



**Schéma 1.** Réaction d'oxydation du  $\beta$ -D-glucose catalysée par la GOD suivie par l'oxydation de la 4-aminoantipyrine par le peroxyde d'hydrogène catalysée par la peroxydase.

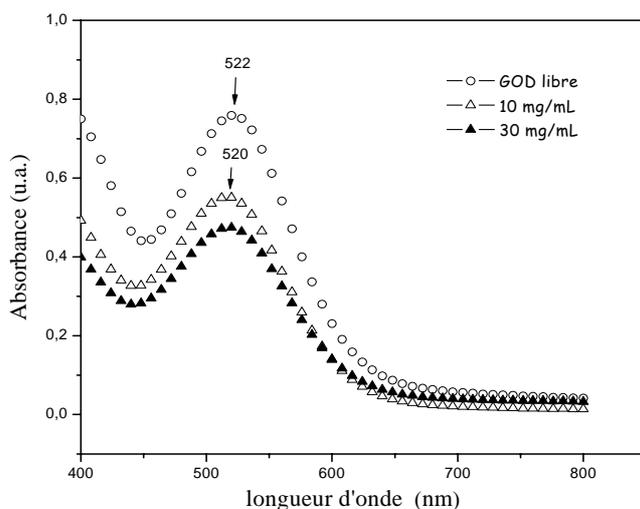
L'activité de la GOD peut alors être mise en évidence par le changement de couleur de la solution ou par spectroscopie UV-visible grâce à l'apparition du pic d'absorption à 520 nm attribué à la formation de la quinoneimine [151].

b) Mode opératoire et activité de la GOD

Quatre échantillons ont été préparés. La solution témoin est préparée à partir de 50 mL d'eau bidistillée, 0,5 g de  $\beta$ -D-glucose, 0,45 g de 4-aminoantipyrine, 0,47 g de p-hydrobenzène et 0,3 g de peroxydase et est de couleur jaune pâle. Lorsque 9,6 mg de biomolécule sont additionnés à 3mL de cette solution témoin, le mélange devient rouge immédiatement après l'addition de la GOD (fig. 17). Une bande d'absorption à 522 nm est observée sur le spectre d'UV-visible du liquide (fig. 18) qui témoigne de la formation du colorant et donc de l'activité de la GOD. En parallèle, 3 mg de silice mésoporeuse contenant l'enzyme immobilisée ont été additionnés à 3 mL de la solution témoin qui est mise sous barbotage d'oxygène. Après quelques minutes, la solution devient rouge et un pic d'absorption apparaît à 520 nm.



**Figure 17.** Changement de couleur du milieu réactionnel après addition de l'enzyme libre et immobilisée. De gauche à droite : GOD libre, solution témoin, GOD immobilisée à 30 mg/mL, GOD immobilisée à 10 mg/mL.



**Figure 18.** Spectre d'UV-Visible du liquide montrant l'activité de l'enzyme libre ( $\circ$ ) (solution diluée 100 fois), et de l'enzyme immobilisée à 10 mg/mL ( $\Delta$ ) et à 30 mg/mL ( $\blacktriangle$ ) (solutions diluées 10 fois).

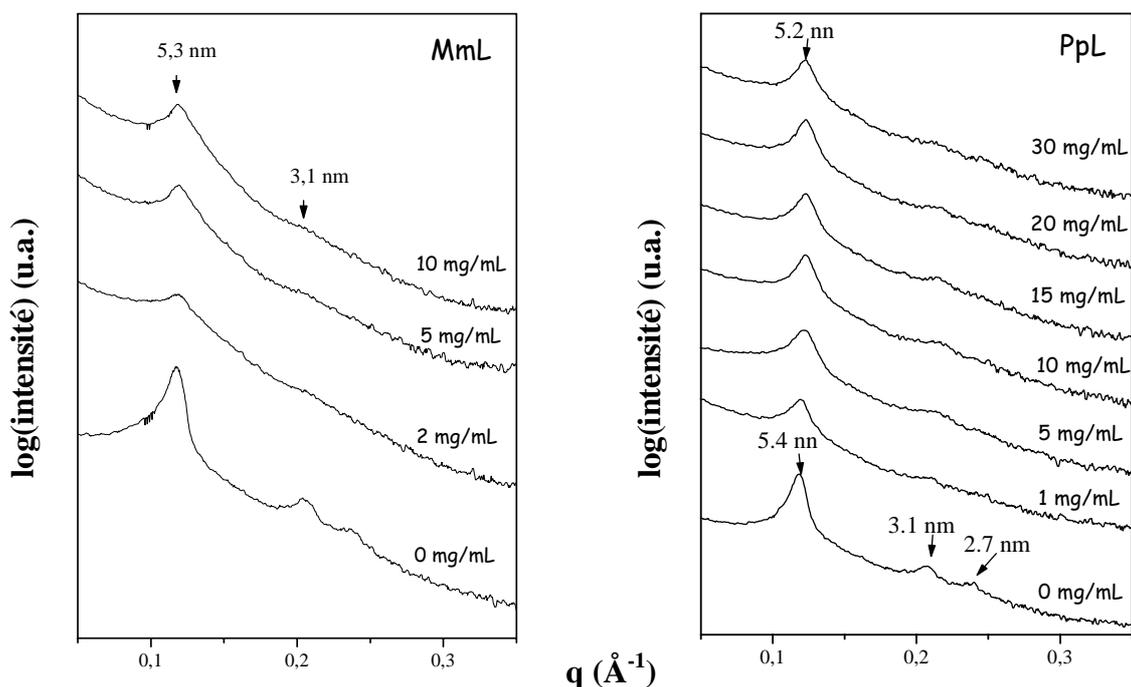
La GOD immobilisée conserve donc son activité.

## V. Immobilisation de la MmL et de la PpL

Les lipases MmL et PpL ont été concentrées dans la solution tampon entre 2 et 10 mg/mL pour la MmL et 1 et 30 mg/mL pour la PpL.

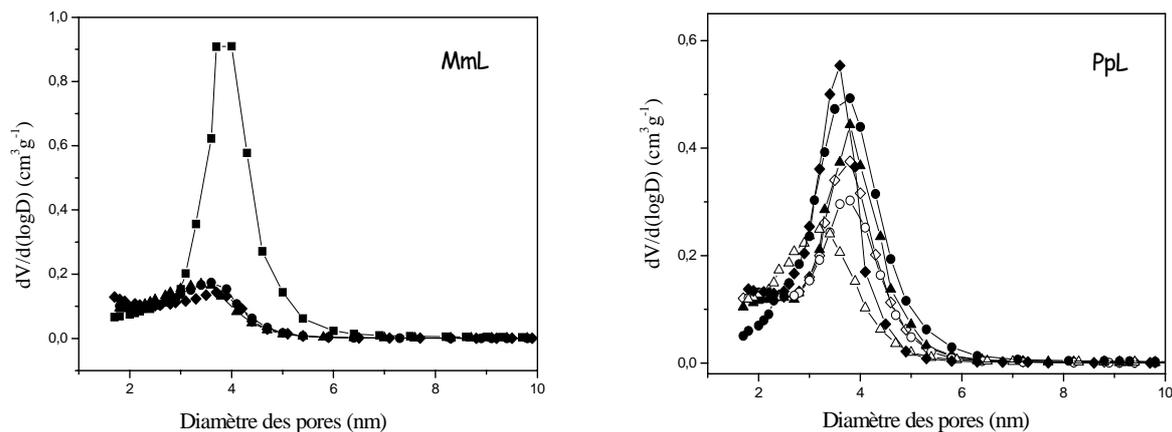
### 1. Propriétés structurales et texturales

L'évolution de la structure des matériaux en fonction de la concentration de lipase en solution est présentée sur la figure 19.



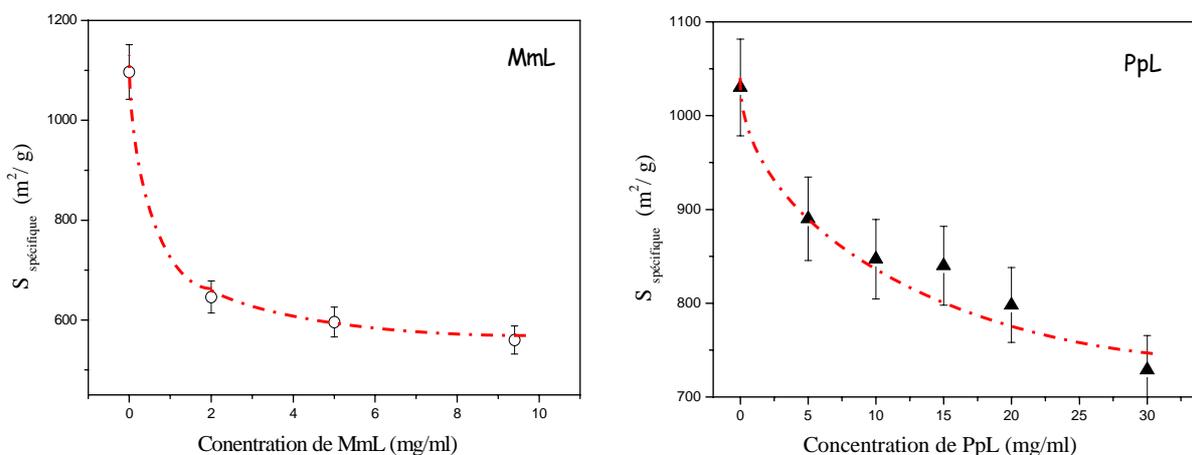
**Figure 19.** Diffractogrammes de rayons X obtenus après immobilisation de la MmL et de la PpL en fonction de leur concentration en solution.

L'ensemble des diffractogrammes montre que la symétrie hexagonale des matériaux est conservée après adsorption des deux lipases avec une légère déstructuration dans le cas de la MmL. En ce qui concerne les propriétés texturales, l'adsorption de l'enzyme n'affecte pas la forme de l'isotherme qui est de type IV (isothermes non représentées ici). Le diamètre des pores a tendance à légèrement diminuer avec la concentration de la biomolécule (fig. 20).



**Figure 20.** Distribution de la taille des pores des matériaux après adsorption de la MmL (■ 0 mg/mL, ◆ 2 mg/mL ● 5 mg/mL, ▲ 10 mg/mL) et de la PpL (◆ 0 mg/mL, ● 5 mg/mL, ▲ 10 mg/mL, ◇ 15 mg/mL, ○ 20 mg/mL, △ 30 mg/mL)

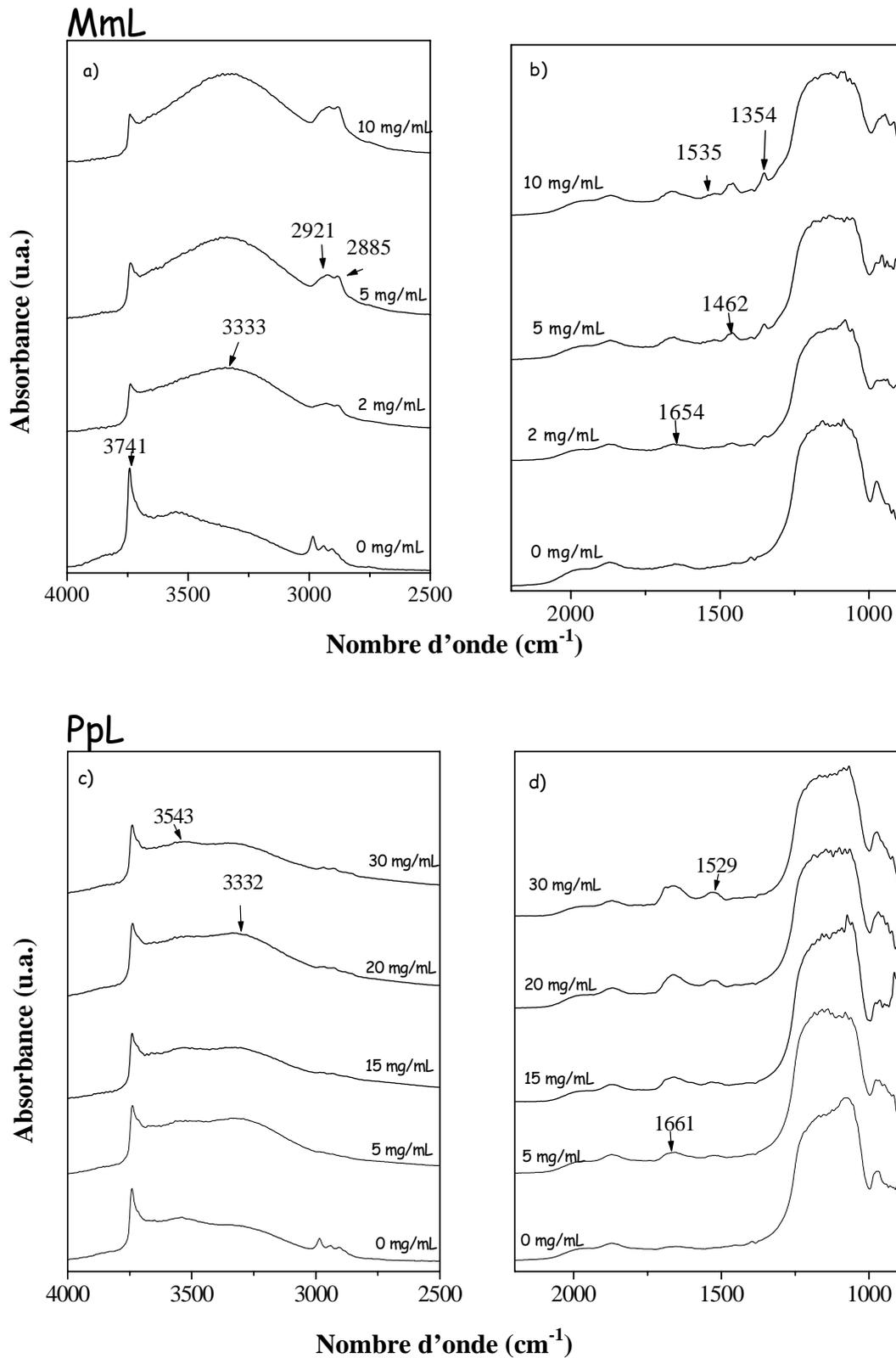
On note en revanche une nette évolution de la surface spécifique qui diminue de 1140 m<sup>2</sup>/g à 560 m<sup>2</sup>/g et à 730 m<sup>2</sup>/g lorsque la MmL et la PpL sont respectivement physisorbées (fig. 21).



**Figure 21.** Evolution de la surface spécifique des matériaux après adsorption de la MmL (○) et de la PpL (▲) en fonction de la concentration de la lipase en solution

## 2. Bandes caractéristiques d'absorption

Les spectres IRTF des matériaux analysés après adsorption des deux lipases sont présentés sur la figure 22. En premier lieu on note que, à l'exception de la bande d'absorption associée à l'amide III (à environ 1350 cm<sup>-1</sup>) qui n'est pas observée sur le spectre de la PpL immobilisée, les spectres des deux lipases sont similaires à ceux obtenus après physisorption de la GOD.

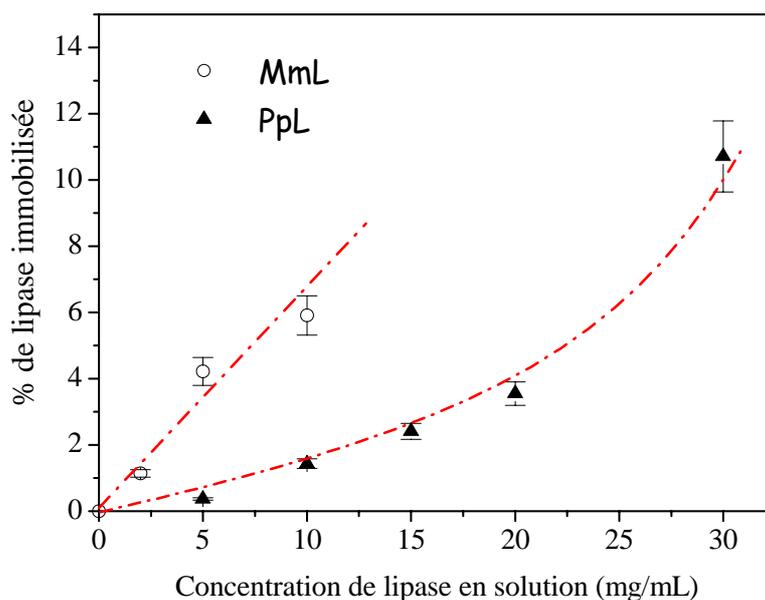


**Figure 22.** Spectres IRTF obtenus après adsorption de la MmL (a, b) et de la PpL (c, d) dans la matrice silicatée en fonction de la concentration de lipase en solution.

Dans les deux cas, l'apparition des bandes d'absorption, caractéristiques des polypeptides, confirme que ces lipases sont immobilisées au sein de la matrice. En deuxième lieu, on remarque que dans le cas de la PpL, la diminution de l'intensité de la bande associée aux groupements silanols de surface est moins prononcée que dans le cas de la MmL ou de la GOD (cf. fig. 13). Ceci suggère que les interactions entre matrice et PpL sont plus faibles que dans le cas de la MmL ou de la GOD.

### 3. Estimation de la quantité de lipase immobilisée

Le pourcentage de la biomolécule adsorbée en fonction de la concentration des deux enzymes dans la solution initiale est présenté sur la figure 23. On constate que la quantité de lipase immobilisée dans la matrice augmente avec sa concentration en solution. Pour une concentration donnée, par exemple 10 mg/mL de lipase, la quantité adsorbée dans la matrice est supérieure dans le cas de la MmL (5,9%) comparée à celle de la PpL (1,4%).



**Figure 23.** Evolution de la quantité de MmL (○) et de PpL (▲) adsorbées dans la matrice en fonction de la concentration de la lipase en solution

Ce résultat peut être relié à l'interaction plus faible entre la PpL et la matrice comme l'indiquent les spectres IRTF (fig. 22).

#### 4. Activité de la MmL

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Pr. Aris Xenakis et Maria Zoumpanioti dans le cadre d'un projet Platon avec l'Institut de Recherche Biologique et de Biotechnologie d'Athènes (Grèce) (The National Hellenic Research Foundation). Les expériences de chromatographie gazeuse ont été réalisées au LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, UMR INRA-ENGREF-UHP n° 1093).

##### a) Principe de la chromatographie gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation qui s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition. Elle permet d'identifier les différents composés d'un mélange. L'échantillon est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une microsiringue. Une fois rendus volatils, les différents composés du mélange sont emportés par *le gaz vecteur* qui traverse la colonne (hydrogène dans notre cas) et sortent à des temps différents. Sur la colonne est immobilisée *la phase stationnaire* qui provoque une rétention chromatographique des composés. Plus le composé a de l'affinité pour la phase stationnaire, plus il mettra du temps à sortir de la colonne. On parle de *temps de rétention*.

Dans notre cas nous cherchons à identifier l'ester le propyl laurate formé lors d'une réaction d'estérification de l'acide laurique en présence de la MmL. L'aire du pic associée au produit est proportionnelle à la quantité de celui-ci. Cette valeur, rapportée à l'aire totale de tous les pics, permet de déterminer le pourcentage relatif de produit formé pendant la réaction chimique et donc d'évaluer l'activité de l'enzyme.

##### b) Réaction d'estérification de l'acide laurique par le propanol-1

L'estérification de l'acide laurique (1) par le propanol-1 (2) dans l'hexane s'accompagne de la formation de propyl laurate (3).

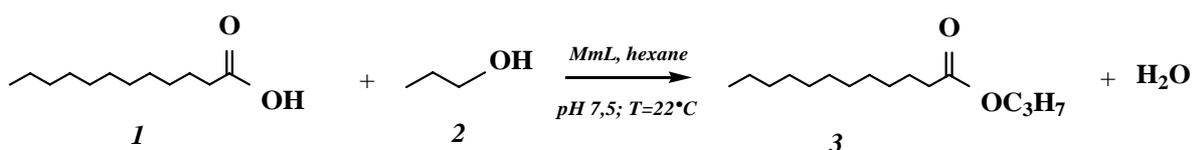
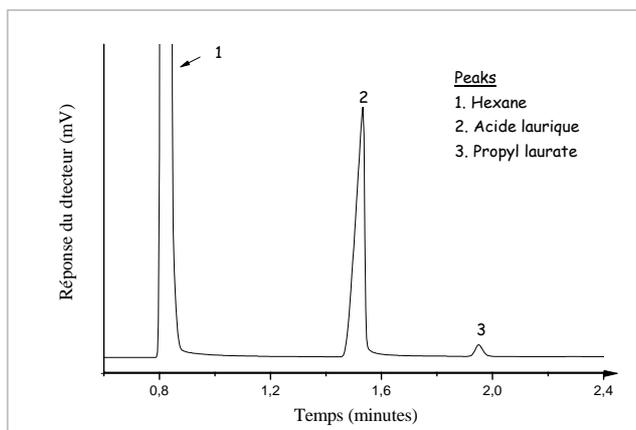


Schéma 2. Réaction d'estérification de l'acide laurique par le propanol-1 en présence d'hexane.

c) Mode opératoire

Tout d'abord, pour la mesure de l'activité de lipase libre, une solution de 1mL est préparée à partir de 508  $\mu$ L de propanol-1 et de 472  $\mu$ L d'hexane dans un tube eppendorf. Puis, 0,02 g (100 mM) d'acide laurique est ensuite additionné et enfin 20 $\mu$ L d'une solution de MmL (10 mg/mL). Pour la mesure de l'activité de la lipase immobilisée, on prépare une solution contenant 75  $\mu$ L de propanol-1 et 100 mL d'hexane (les proportions sont modifiées pour des raisons de concentration d'enzyme) dans laquelle on additionne 0,2 g d'acide laurique (100 mM). Enfin, la matrice contenant la lipase immobilisée est additionnée. L'addition de la solution enzymatique marque le déclenchement du chronomètre. La réaction a été suivie à la température ambiante sans agitation. A des intervalles de temps définis, 1 $\mu$ L d'échantillon est injecté en haut de la colonne capillaire (50 m de longueur). La température de l'injecteur et détecteur est fixée à 280°C. L'ester (propyl laurate) est analysé en isotherme à 200°C. Typiquement, le chromatogramme est constitué de trois pics : en premier lieu sort l'hexane avec un temps de rétention de 0,8 min puis, l'acide laurique ( $t_r=1,52$  min) et enfin, l'ester ( $t_r=1,92$  min) (fig. 24).



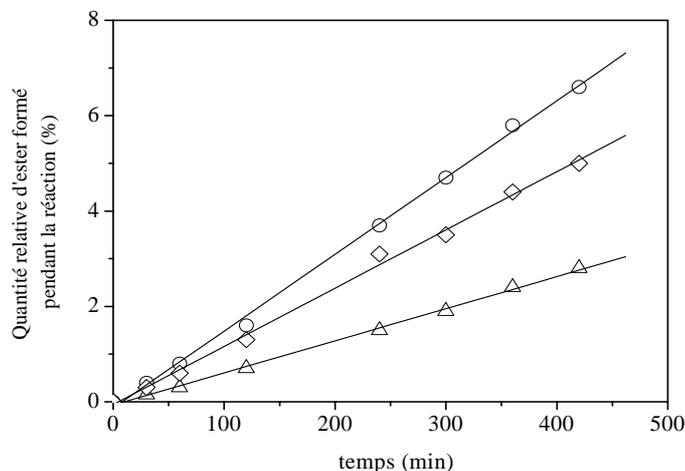
**Figure 24.** Séparation par CG du propyl laurate lors de la réaction d'estérification de l'acide laurique (spectre obtenu au bout de 4 heures de réaction)

d) Détermination de l'activité de la lipase

L'activité de la MmL correspond à la quantité de propyl laurate produite par la transformation de 1  $\mu$ mol d'acide laurique par milligramme d'enzyme et par minute. L'évolution de l'aire du pic associé à la formation de l'ester a été suivie en fonction du temps et de la quantité de MmL adsorbée. La proportion d'ester formée pendant la réaction a été calculée à partir de la relation :

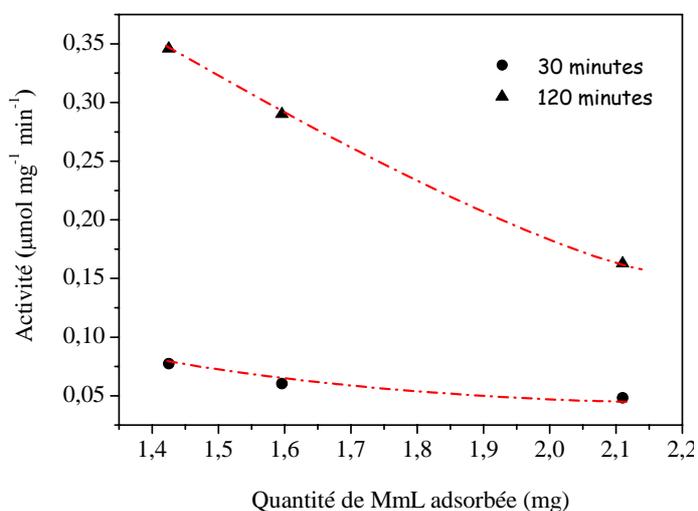
$$\% \text{ ester} = \frac{A_{\text{ester}}}{A_{\text{ester}} + A_{\text{ac laurique}}} \times 100$$

Son évolution est présentée sur la figure 25.



**Figure 25.** Evolution de la quantité relative de propyl laurate formé pendant la réaction en fonction du temps et de la concentration massique de MmL adsorbée : 1,2% (○), 4,22% (◇) et 5,9% (△).

On constate que la proportion d'ester augmente en fonction du temps, tandis qu'elle diminue lorsque la concentration d'enzyme dans la solution augmente. Par exemple, après 360 minutes de réaction, la proportion relative d'ester formé diminue de 5,8 à 2,2 % lorsque la quantité de MmL adsorbée est augmentée de 1,2 à 5,9%. Sur la figure 26 on présente l'évolution de l'activité de l'enzyme en fonction de la quantité de MmL immobilisée après 30 et 120 minutes de réaction. On note que l'activité de la MmL augmente en fonction du temps et diminue en fonction de la concentration de MmL adsorbée.

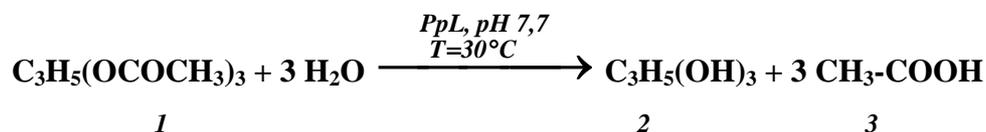


**Figure 26.** Activité en fonction de la quantité de MmL immobilisée et de la durée de la réaction : 30 min (●) et 120 min (▲).

## 5. Activité de la PpL

### a) Hydrolyse de la triacétine

Pendant la réaction d'hydrolyse de la triacétine (ou triacetyneglycerol) (1), l'acide acétique (3) se forme en présence de la PpL selon la réaction :



*Schéma 3. Réaction d'hydrolyse de la triacétine avec formation d'acide acétique.*

L'acide diminue le pH du mélange réactionnel et peut être titré avec une solution de NaOH (0,05 M) en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré (zone de virage située entre pH 8,2 et pH 10). A partir du volume de NaOH consommé pendant les dix premières minutes de la réaction, la quantité d'acide acétique libérée et l'activité de l'enzyme immobilisée sont calculées.

### b) Mode opératoire

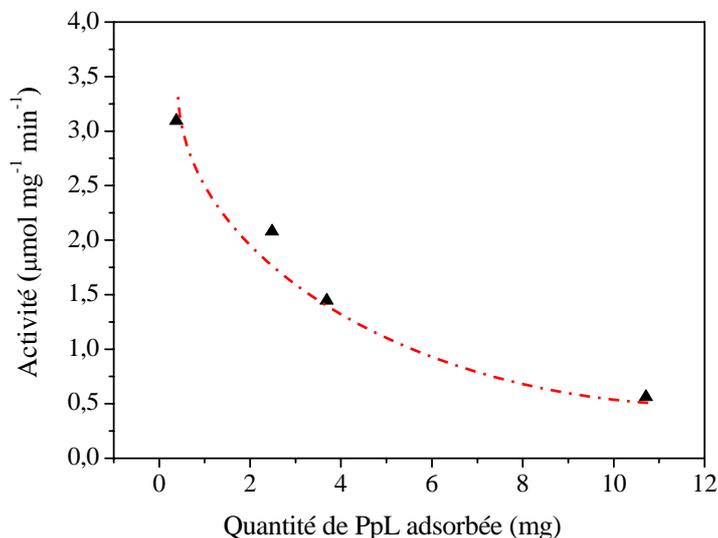
Le protocole utilisé ici est celui proposé par He *et al.* [152]. 6,83g de triacétine sont additionnés à 100 mL de solution tampon (pH 7,7 préparé à partir de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Le mélange est maintenu sous agitation pendant environ 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. 10 mL de cette solution sont ensuite prélevés et placés dans un bain thermostaté à 30°C pendant 5 minutes. 15 mL de solution tampon (pH 7,7) et 2-3 gouttes de phénophtaléine y sont enfin additionnés et le mélange est maintenu sous agitation à 300 rpm. L'addition de la lipase libre ou immobilisée marque le début de la réaction. 10 minutes plus tard l'acide libéré a été titré avec la solution de NaOH en présence de la phénophtaléine qui vire au rose pourpre. Le volume de NaOH consommé a été mesuré avec une burette graduée avec une précision de ΔV= ± 0,05 mL.

### c) Détermination de l'activité

L'activité de la PpL correspond à la quantité d'acide acétique produite par la transformation de 1 μmol d'acide laurique par milligramme d'enzyme et par minute. Elle a été calculée à partir de la relation :

$$\text{Activité} = \frac{V \times M}{3 \times E \times t} \times 10^6$$

où  $V$  est la différence entre le volume de NaOH (en L) consommé par les échantillons au bout d'un temps  $t$  de 10 minutes et celui consommé par le blanc (la matrice sans la PpL),  $M$  est la concentration de NaOH et  $E$  est la quantité d'enzyme utilisée (en mg). L'activité de la PpL immobilisée en fonction de sa quantité dans la matrice est présentée sur la figure 27.



**Figure 27.** Evolution de l'activité de la PpL en fonction de la quantité d'enzyme adsorbée au bout de 10 minutes de réaction.

Comme pour la MmL, on note aussi une diminution de l'activité de la PpL lorsque la concentration de l'enzyme immobilisée augmente. Par exemple, sa valeur diminue de 3,1 à 0,56  $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  lorsque la quantité de lipase immobilisée augmente de 0,38 à 10,71 mg.

## VI. Discussion

Nous avons montré que la matrice immergée dans l'eau pendant au moins quatre jours ne voit pas ses caractéristiques modifiées. On peut donc supposer que, pendant la durée de l'expérience où la physisorption s'effectue (quatre heures), il n'y a pas de réelle modification de la matrice. Ainsi, l'évolution des caractéristiques des matériaux a pu être suivie en fonction uniquement de l'adsorption de la biomolécule.

Après adsorption des trois biomolécules dans la matrice silicatée, les analyses de diffraction des rayons X indiquent que l'immobilisation ne modifie pas (ou peu) l'organisation des canaux dans le matériau. Le diamètre des pores évolue très peu tandis les surfaces spécifiques diminuent selon la séquence PpL>GOD>MmL.

Par ailleurs, l'utilisation d'eau lourde a permis de démontrer qu'environ 95% des groupements silanols sont accessibles à la biomolécule. Les analyses des spectres IRTF des

matrices contenant les biomolécules immobilisées ont permis d'identifier de manière claire les vibrations associées aux groupements polypeptidiques présents dans chaque enzyme. Outre la mise en évidence de la biomolécule au sein de la matrice, il apparaît que les groupements silanols de surface sont aussi affectés. La formation des liaisons hydrogène entre les silanols, les groupements carboxyles ainsi que les fonctions amines de la biomolécule conduit à une diminution de l'intensité de la bande à  $3740\text{ cm}^{-1}$ .

Les expériences d'UV-Visible du solide indiquent que, pour une même concentration d'enzyme dans la solution, le taux d'immobilisation dans la matrice évolue selon l'ordre  $\text{MmL} > \text{GOD} > \text{PpL}$ . Ce résultat renforce les observations de spectroscopie IR qui montrent que, dans le cas de la MmL et de la GOD, les bandes associées aux groupements silanols sont moins intenses comparées à celles de la PpL ; ce qui laisse suggérer que les interactions de la PpL avec la matrice sont moins fortes que celles de la MmL ou de la GOD.

Le suivi des réactions d'hydrolyse et d'estérification catalysées par les deux lipases a permis de constater une diminution de l'activité catalytique en fonction de la concentration d'enzyme immobilisée. Il semble que la structure flexible du lid joue un rôle. On peut en effet imaginer que ces biomolécules, placées dans un environnement confiné, se comportent différemment qu'à l'état libre en devenant plus rigides (ou moins mobiles). Or, il est connu que la conformation des protéines joue un rôle prépondérant sur l'activation interfaciale [139]. L'activation interfaciale est en effet associée à un changement d'équilibre entre la forme ouverte (active) et la forme fermée (inactive) de la structure de la lipase. Le changement de la forme du site actif peut alors modifier la structure et les propriétés catalytiques de la molécule. Ainsi, lorsque la quantité de la lipase adsorbée augmente, la diminution de l'activité peut signifier que, soit les interactions entre la matrice silicatée et la biomolécule, soit les quantités élevées d'enzyme immobilisée dans le solide, entraînent des modifications de conformation de la biomolécule. En conséquence, la mobilité du lid peut être réduite ou la forme du site actif peut être modifiée.

Ainsi, en résumé nos résultats montrent qu'il existe un compromis entre la concentration de biomolécule en solution et son activité. Une concentration trop forte s'est révélée rendre l'enzyme moins active vis-à-vis des réactions qu'elle catalyse. Pour le moment, l'étude réalisée ne concerne que l'effet de la concentration et bien entendu elle devra être complétée. Il faudra examiner l'effet conjugué du diamètre des pores de la matrice et la concentration en biomolécule. En effet, il est probable qu'il existe une concentration et un diamètre de pores optimum pour qu'une enzyme donnée ait l'activité la plus élevée.

## VII. Conclusion

En conclusion, nous avons vu que l'adsorption des trois biomolécules par physisorption affecte peu la structure et le diamètre des pores du matériau. Elle conduit, en revanche, à une diminution très nette des surfaces spécifiques.

Quelle que soit la biomolécule utilisée, l'intensité des groupements silanols diminue avec la concentration de biomolécule physisorbée, ce qui confirme que les interactions entre la matrice et la biomolécule se font via des liaisons hydrogène. Les interactions entre la PpL et la matrice sont cependant plus faibles que celles avec la MmL et la GOD. Les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible du solide montrent que la quantité de biomolécule adsorbée diminue selon la séquence MmL>GOD>PpL.

Nous avons aussi montré que la biomolécule physisorbée conserve son activité mais que l'augmentation de la concentration enzymatique dans la matrice s'accompagne d'une diminution de son activité.

Bien entendu, ce résultat reste à poursuivre et des expériences complémentaires devraient être menées pour compléter cette étude. En particulier, l'évolution de l'activité en fonction de la concentration de biomolécule et du diamètre des pores est un point important qui doit être examiné. Elle devra permettre de déterminer la valeur optimale pour laquelle l'activité de l'enzyme immobilisée est maximale.

## Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail a été de corréler les propriétés physico-chimiques d'un tensioactif fluoré non ionique, de formule  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$  ( $R_7^F(EO)_8$ ) avec les caractéristiques des matériaux poreux silicatés. La caractérisation complète du tensioactif (comportement de phase et capacité de solubilisation vis-à-vis de divers fluorocarbures) nous a conduit, dans un premier temps, à la préparation de silices mésoporeuses. Le diagramme de phase du  $R_7^F(EO)_8$  dans l'eau indique qu'une phase micellaire est formée jusqu'à des concentrations en tensioactif dépassant 40% à basse température. En revanche, l'existence d'une courbe de point de trouble limite le domaine de la phase micellaire à plus haute température. Le point de trouble dépend de la pureté du tensioactif et varie entre 19°C et 34°C selon le lot utilisé. La biréfringence d'écoulement de cette phase a été associée à une structure très allongée des micelles. Cependant, aucune phase cristal liquide de structure hexagonale (directe ou inverse) n'a été mise en évidence, le domaine de cristal liquide étant limité à une seule phase lamellaire. La préparation de matériaux mésoporeux à partir de solutions de  $R_7^F(EO)_8$ , en faisant varier la concentration en tensioactif et la température, n'a pas permis d'obtenir des silices mésoporeuses structurées et les canaux poreux sont distribués selon une structure vermiforme. Toutefois, la taille des pores augmente avec la concentration en tensioactif et la température de la solution de tensioactif.

La détermination des diagrammes pseudobinaires a permis d'étudier en détail la solubilisation de plusieurs fluorocarbures ayant des structures moléculaires différentes, le perfluorooctane (PFO), la perfluorodécane (PFD), le bis (F-alkyl) éthène ( $C_4=C_4$ ) et le perfluorooctylbromure (PFOBr) en fonction de la température. Cette méthode permet également d'examiner l'évolution de la courbe de point de trouble, en fonction de la teneur en huile. Avec le PFO, la PFD et le  $C_4=C_4$ , cette courbe a tendance à se déplacer vers les hautes températures au fur et à mesure de l'incorporation des fluorocarbures, tandis qu'avec le PFOBr, la courbe se déplace tout d'abord vers les températures plus faibles, avant d'adopter un comportement similaire aux autres fluorocarbures examinés.

A la température ambiante, le diagramme ternaire montre que l'addition progressive de l'huile fluorée dans le domaine micellaire conduit à la formation de micelles gonflées, puis de microémulsions. En augmentant la température, le domaine de microémulsion se déplace vers de fortes teneurs en fluorocarbure pour rejoindre la zone de micelles inverses, au-delà de la température d'inversion de phase (PIT). Les fluorocarbures ont ainsi pu être classés selon l'évolution de la courbe de point de trouble et de la PIT avec la température: PFO>PFD>C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub>>PFOBr. Par ailleurs, il est à noter que la présence de fluorocarbure entraîne la formation de nouvelles phases cristal liquide puisque des phase hexagonale et cubique directes ont été mises en évidence. Les caractéristiques des matériaux mésoporeux préparés à l'aide des systèmes ternaires eau/ $R_7^F(EO)_8$ /fluorocarbure dépendent essentiellement de deux paramètres, qui sont la nature du fluorocarbure et la quantité de fluorocarbure incorporée. La solubilisation de faibles teneurs de PFO, C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> ou PFD dans les solutions micellaires de  $R_7^F(EO)_8$  engendre la structuration des matériaux selon une symétrie hexagonale, tandis que le PFOBr provoque plutôt une déstructuration complète du matériau. Ce changement de comportement a été associé au déplacement de la courbe de point de trouble vers les hautes températures pour PFO, C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> ou PFD et vers les plus faibles températures pour PFOBr. En d'autres mots, le mécanisme coopératif d'autoassemblage est perturbé lorsque le système présente une courbe de point de trouble à faible température. Selon la nature du fluorocarbure, la taille des pores reste constante ou augmente en fonction de la quantité ajoutée. L'addition de PFO ou de PFOBr permet d'accroître le diamètre des pores et ces composés jouent ainsi le rôle d'agent gonflant tandis que l'addition du PFD n'a pas d'effet. L'analyse des paramètres structuraux des phases cristal liquide indique que, dans le cas de la phase hexagonale, la PFD et le PFOBr forment un cœur huileux au centre des cylindres, tandis que le PFO tend plutôt à pénétrer entre les chaînes du tensioactif. Ce résultat suggère que le gonflement progressif de la taille des pores avec l'ajout d'huile dans les systèmes biphasiques (microémulsion avec excès de fluorocarbure) peut être réalisé grâce à la solubilisation du fluorocarbure dans la phase hexagonale hybride organique-inorganique qui est formée pendant la synthèse du matériau.

Dans un deuxième temps, la formulation d'émulsions à base de fluorocarbures de type huile dans eau a permis de préparer des matériaux à porosité hiérarchisée. Les émulsions préparées avec la PFD, le PFO et le C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub> peuvent être stabilisées avec le  $R_7^F(EO)_8$  à condition que la fraction volumique dispersée en huile soit supérieure à 0,90. Aux fractions d'huile plus faibles, un apport d'énergie est nécessaire pour maintenir le système sous forme

d'émulsion. L'étude du comportement de phase a permis de noter que ces systèmes sont biphasiques, l'huile fluorée étant en équilibre avec une microémulsion de type huile dans eau. La mise à profit des systèmes à base de PFD, PFO et C<sub>4</sub>=C<sub>4</sub>, a permis de préparer des matériaux à porosité hiérarchisée pour des teneurs en huile inférieures à 15%. Les observations au microscope à balayage mettent en évidence des tailles de macropores qui correspondent à celles des gouttelettes d'huile (quelques µm). Les expériences de diffraction des rayons X conjuguées aux observations par microscopie électronique à transmission démontrent la présence d'un réseau de mésopores organisé qui se forme sur la paroi des macropores. En augmentant la fraction volumique d'huile, les matériaux présentent une macroporosité prononcée et des fenêtres assurant une interconnexion entre pores adjacents sont observées. Toutefois, l'arrangement régulier des mésopores est détruit car la restriction du volume de la microémulsion entre les gouttelettes d'huile perturbe le mécanisme coopératif d'autoassemblage. A l'opposé, le PFOBr, qui ne permet pas de stabiliser des émulsions concentrées à température ambiante, ne donne pas de matériaux macroporeux quelles que soient la température et la quantité d'huile émulsionnée. Cette différence de comportement a été reliée à la PIT du système ternaire. Trop proche de la température de travail, le film de tensioactif entourant les gouttelettes d'huile n'est pas assez rigide pour stabiliser une émulsion concentrée H/E. De ce fait, l'addition du TMOS dans le système émulsionné sous agitation, même à faibles fractions volumiques de PFOBr, provoque la coalescence des gouttelettes et le TMOS interagit, soit avec des molécules de tensioactif, soit polymérise pour donner des silices, dont les caractéristiques sont similaires à celles obtenues sans tensioactif. La préparation des matériaux en milieu superacide (pH 0,025) favorise la structuration du réseau mésoporeux. Cependant, la macroporosité développée est moins prononcée et une forte tendance à la formation de monolithes a été observée.

Enfin, le dernier volet de la thèse a été consacré à l'immobilisation de biomolécules dans les matériaux mésoporeux. Les silices mésoporeuses, préalablement préparées, ont ensuite été utilisées comme matrices hôtes pour l'immobilisation par physisorption de la glucose oxydase (GOD) et de deux lipases (MmL et PpL). Dans ce cadre, nous avons montré que les caractéristiques de la matrice (structure, surface spécifique et diamètre des pores) ne sont pas modifiées lorsqu'elle est immergée dans l'eau à la température ambiante et les spectres IRTF, ainsi que les analyses thermogravimétriques indiquent qu'il y a suffisamment de groupements silanols accessibles pour physisorber une molécule invitée. Effectivement, l'immobilisation des trois biomolécules dans ce type de matrice a été possible. Nous avons montré que la présence de biomolécule au sein de la matrice n'affecte ni la structure, ni le

diamètre des pores du matériau, mais conduit à une diminution très nette des surfaces spécifiques. Quelle que soit la biomolécule utilisée, les analyses par spectroscopie IRTF montrent que la bande de vibration associée aux groupements silanols de surface diminue avec la teneur en biomolécule physisorbée, ce qui indique que les interactions entre la matrice et la biomolécule ont lieu *via* des liaisons hydrogènes. On a noté un comportement sensiblement différent de la lipase de type PpL, car elle interagit plus faiblement avec la matrice que les deux autres biomolécules considérées. En accord avec ce résultat, la quantité de biomolécule immobilisée diminue selon la séquence MmL>GOD>PpL. Les tests d'activité, réalisés avec ces trois systèmes, ont été positifs. Ainsi, les biomolécules immobilisées au sein des matrices conservent leur activité, tout du moins partiellement. Un fort taux d'encapsulation ne semble pas être favorable à une bonne efficacité de la biomolécule. Il est probable que des modifications de la conformation des biomolécules, dues à un encombrement stérique, contrarient leur fonctionnement.

Pour résumer, nous avons montré dans ce travail qu'il est possible, à partir du système à base du tensioactif fluoré non ionique  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ , d'obtenir des matériaux mésoporeux structurés et des matériaux à porosité hiérarchisée en mettant en évidence que des paramètres, tels la courbe de point de trouble et la PIT du système, devaient être considérés. Cependant, cette étude pourra être étendue à d'autres systèmes afin d'être généralisable. Ainsi, l'utilisation d'autres tensioactifs fluorés mais aussi hydrogénés, en faisant varier la longueur des chaînes hydrophile et hydrophobe, permettra d'élargir la gamme des PITs et des températures de point de trouble. Il est possible, également, de modifier la position de la courbe du point de trouble en ajoutant des additifs à la solution micellaire tels les sels inorganiques qui, selon leur nature, permettent de déplacer cette courbe vers les hautes températures (effet salting out) ou vers les basses températures (effet salting in).

En parallèle, pour atteindre la hiérarchisation de la porosité des matériaux silicatés, il faudra poursuivre les investigations sur les systèmes émulsionnés. Une étude systématique devrait être conduite sur les conditions de formation des matériaux ayant des échelles de porosité différentes à partir de systèmes fluorés et hydrogénés. En particulier, il serait intéressant de travailler à pH superacide puisque nous avons montré qu'avec le système examiné, ce milieu favorise la structuration du réseau mésoporeux et permet d'obtenir des monolithes. La maîtrise du réseau de macropores, quant à son organisation, la taille des pores, ainsi que leur interconnexion sont également à rechercher.

Enfin, les résultats intéressants obtenus sur l'encapsulation de biomolécules dans des matériaux mésoporeux démontrent que cette étude doit être poursuivie. Pour profiter de la simplicité de la méthode d'encapsulation par physisorption, il serait bon de l'améliorer. Une silylation du matériau au niveau de la surface externe et de l'entrée des pores permettrait de limiter le relargage de la biomolécule. Ces améliorations devraient être mises à profit pour encapsuler des lipases dans des matériaux mésoporeux qui seront le siège de réactions chimiques. Par ailleurs, il est possible de développer de nouveaux systèmes. En effet, j'ai réalisé des expériences préliminaires d'immobilisation avec un complexe du gadolinium (Gd-DTPA). L'introduction de telles molécules dans des matériaux poreux silicatés permettrait de mettre au point une méthode pour véhiculer des agents de contraste vers des cellules cibles définies, utilisées en Imagerie par Résonance Magnétique.



*Annexe 1.*

*Photographies des appareils et du matériel utilisés*

**1. Mesure de la CMC et établissement des diagrammes de phase**



**Figure 1.** Tensiomètre Krüss (K 100) utilisé pour la mesure de la tension superficielle. Il est équipé d'une lame en platine et d'un cristalliseur et est relié à un bain thermostaté à circulation.



**Figure 2.** Microscope optique en lumière polarisée utilisé pour l'identification des phases cristal liquide. Il est relié au bain thermostaté grâce à une plaque transparente où l'échantillon est déposé couvert d'une lamelle.

## 2. Préparation des matériaux poreux



**Figure 3.** Bains d'huile placés sur plaques chauffantes avec agitation magnétique où l'échantillon pour la préparation des matériaux est introduit via un ballon de 25 mL.

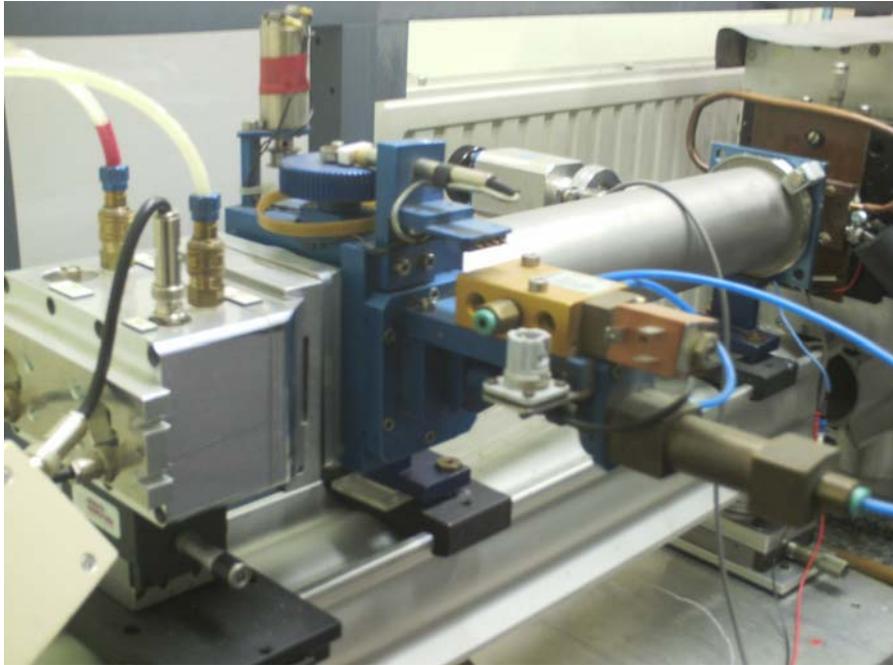


**Figure 4.** Autoclaves (20 mL) équipées d'un seau et d'un couvercle en téflon où l'échantillon est introduit. Ils sont placés dans une étuve à 80°C pour réaliser le traitement hydrothermal.



**Figure 5.** Soxhlets dans lesquels on introduit l'échantillon via des cartouches en cellulose. L'élimination du tensioactif se fait par lavage à l'éthanol.

### 3. Montages utilisés pour la caractérisation des matériaux mésoporeux et/ou des phases cristal liquide



*Figure 6. Montage de diffraction des rayons X aux petits angles utilisé pour déterminer la structure des phases cristal liquide et des matériaux mésoporeux.*



*Figure 7. Appareil Tristar 3000 (Micromeritics) utilisé pour la mesure d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Il est équipé de six postes de dégazage (à gauche) et de trois postes de mesure avec une vase de Dewar pour le remplissage avec diazote.*



## *Annexe 2*

### *Caractérisation texturale des matériaux*

La caractérisation de la **texture** des matériaux mésoporeux repose essentiellement sur l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (77 K). L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant (on parle de quantité adsorbée) dépend de l'étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre zéro et la pression de la vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé **isotherme d'adsorption**. Elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié et est habituellement présentée sous la forme graphique en reportant en ordonné, la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant et en abscisse, le rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression de vapeur saturante à la température considérée. Le rapport de ces deux pressions, noté  $p/p_0$ , est appelé **pression relative d'équilibre**.

#### **1. Classification des isothermes**

Les caractéristiques texturales du matériau étudié sont révélées à partir de l'**allure des isothermes**. L'analyse peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en cinq types distincts (figure 1), décrite initialement par Brunauer, Deming, Deming et Teller [84] et qui a été reprise par l'IUPAC en 1985.

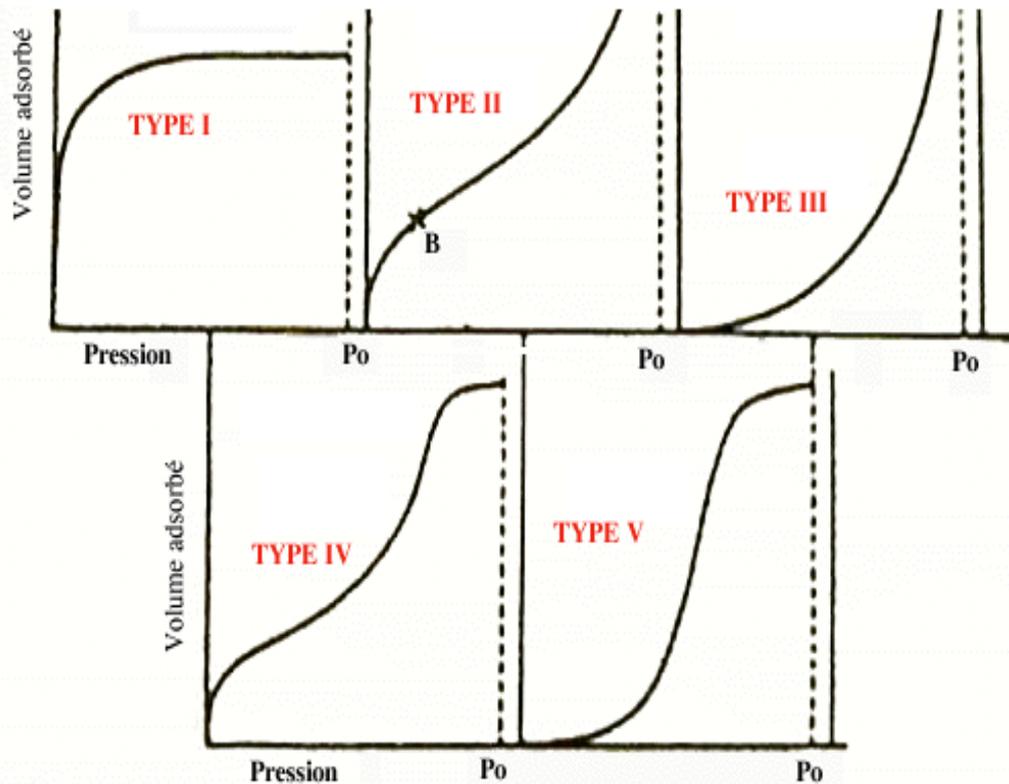


Figure 1. Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC.

- L'isotherme d'adsorption de **type I** est caractérisée par l'existence d'une ligne horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption de **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption de **type IV** a la même allure que l'isotherme de type II pour les pressions relatives les plus basses, tandis que pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable, parfois réduite à un point d'inflexion.
- Les isothermes d'adsorption de **type III et V** sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de

adsorbant/adsorbable sont faibles. Ces types d'isothermes sont observés dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

Il est important de souligner ici que cette classification vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites relevant la complexité des adsorbants étudiés.

## 2. Interprétation des isothermes

D'une façon générale, on peut considérer que l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction de l'adsorbable par l'adsorbant est plus forte. L'isotherme d'un matériau complexe, donnant une isotherme composite entre type I et type IV, est schématisée sur la figure 2.

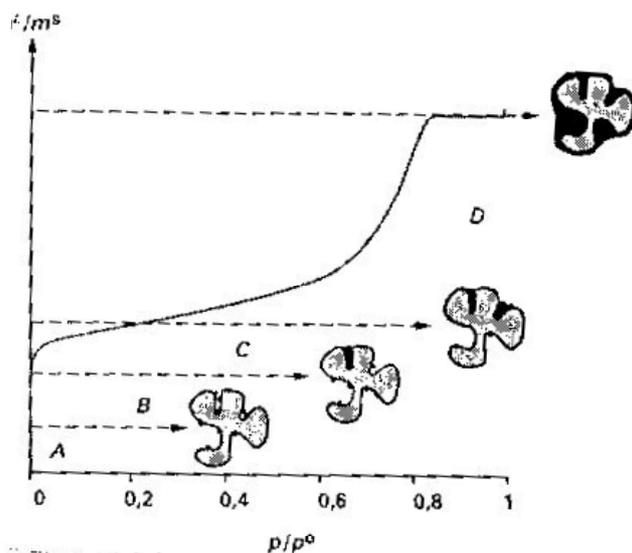


Figure 2. Isotherme d'adsorption physique composite (type I et type IV).

Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu sur les centres les plus actifs de la surface (les défauts cristallins, les impuretés etc.), aux pressions relatives les plus faibles (domaine A de la figure 2). C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les **micropores** les plus étroits (ultramicropores), lorsqu'ils existent, pour une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (domaine B). Le domaine C est celui d'adsorption **monomoléculaire**. A la fin de ce domaine, on peut considérer que la surface du solide se recouvre d'une couche de molécules adsorbées. Lorsque la pression relative d'équilibre augmente davantage (domaine D), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement. L'adsorption est **multimoléculaire**. A partir d'une certaine pression, on peut observer dans le domaine D

une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de la **condensation capillaire** dans les mésopores. Lorsque la pression de gaz atteint la pression de vapeur saturante ( $p/p_0 = 1$ ), le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini.

### 3. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (théorie BET) : adsorption multimoléculaire

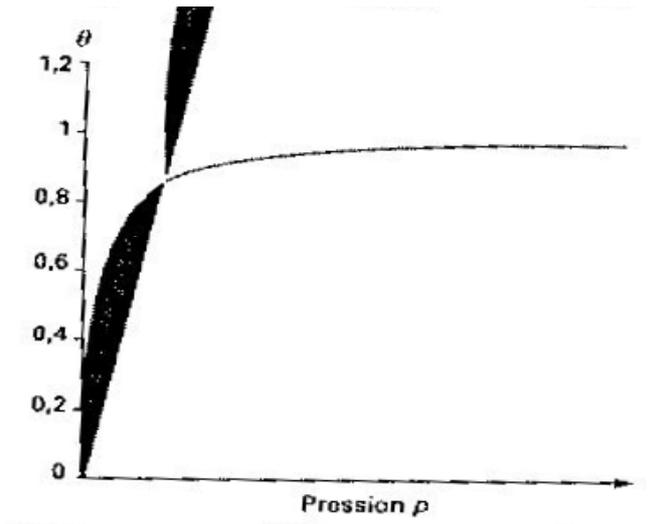
La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1938) [81] s'appuie sur la théorie de Langmuir pour décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique de type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire. Langmuir a introduit le concept de couche monomoléculaire qu'il élaborait à partir de l'adsorption chimique en considérant qu'à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées. L'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont identiques énergétiquement. A partir de la théorie cinétique des gaz, Langmuir propose l'équation (1) indiquant que la fraction des sites recouverts  $\theta$  varie avec la pression de la phase gazeuse  $p$  selon la relation :

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)} \quad (1)$$

où  $\theta$  est le rapport du nombre de molécules adsorbées  $N_a$  à la température  $T$  et du nombre de sites d'adsorption  $N_s$  et  $b$  est une constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E$  caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

La représentation graphique de  $\theta$  en fonction de  $p$ , appelé **isotherme de Langmuir** (fig. 3), montre que l'adsorption s'arrête ( $\theta=1$ ) à partir d'une certaine valeur de la pression pour laquelle on considère que tous les atomes superficiels sont recouverts d'une couche monomoléculaire et ne sont plus utilisables pour une adsorption ultérieure.

Basés sur cette théorie, Brunauer, Emmett et Teller considèrent qu'en présence d'une substance adsorbable, la surface  $A$  de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces  $S_0, S_1, S_2, S_3$  etc. sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3 etc. couches de molécules. Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées et conduit à une notion statistique de la couche monomoléculaire.



**Figure 3.** Isotherme d'adsorption de Langmuir.

Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant, absence d'interactions entre les molécules adsorbées) et considèrent que, pour chaque pression d'équilibre  $p$ , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte  $S_0/A$  et la fraction de surface recouverte  $S_1/A$ , la fraction  $S_2/A$ , etc. Enfin, ils supposent qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption  $E_2$  est égale à l'énergie de liquéfaction  $E_l$ . Ils établissent ainsi une équation liant la quantité adsorbée  $n_a$  à la pression relative d'équilibre  $p/p_0$ . Dans le cas où le nombre  $N$  de couches adsorbées a une valeur limite, l'équation de Brunauer, Emmett et Teller s'écrit sous la forme :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left( \frac{Cx}{1-x} \right) \left( \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \right) \quad (2)$$

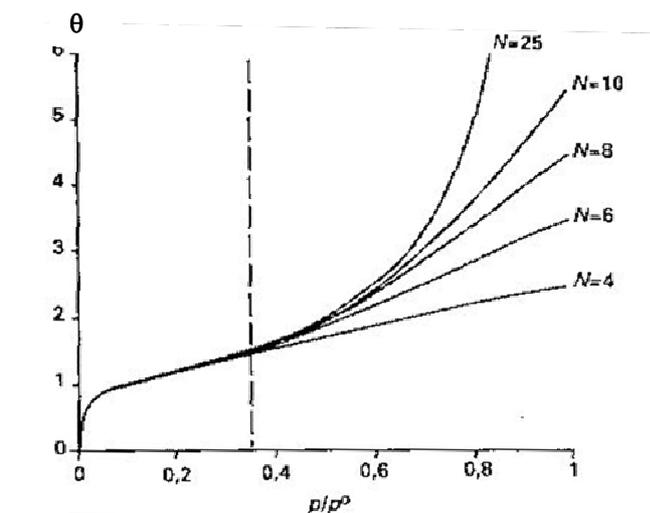
où  $n_m^a$  est la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire,  $C$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche ( $E_1$ ), à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable ( $E_l$ ), à la température de l'adsorption ( $T$ ) et à la constante molaire des gaz ( $R$ ) selon la relation :

$$C \approx \exp \left[ \frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad (3)$$

Lorsque le nombre  $N$  de couches adsorbées tend vers l'infini, l'équation précédente se simplifie et s'écrit :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left( \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \right) \quad (4)$$

La figure 4 présente l'allure théorique des courbes tracées à partir de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller en portant le rapport  $\theta = n^a/n_m^a$  en fonction de  $x = p/p_0$  pour différentes valeurs de  $N$  et en prenant  $C=100$ . On peut noter que, pour des valeurs de  $p/p_0$  inférieures à 0,35, les différentes courbes sont superposées pour des valeurs de  $N$  égales ou supérieures à 4.



**Figure 4.** Isothermes d'adsorption calculées à partir de l'équation de BET pour différentes valeurs du nombre  $N$  de couches adsorbées (pour  $C = 100$ ).

Il est alors possible de ne retenir que l'équation qui ne contient que deux inconnues ( $C$  et  $n_m^a$ ) pour rendre compte de l'adsorption multimoléculaire tant que les pressions relatives d'équilibre ne dépassent pas 0,35.

L'équation ci-dessus est plus souvent utilisée sous une forme linéaire :

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (5)$$

et est appelée **équation transformée BET**.

#### 4. Evaluation des aires spécifiques

Le schéma de la figure 5 illustre simplement le principe de la mesure d'une aire spécifique.

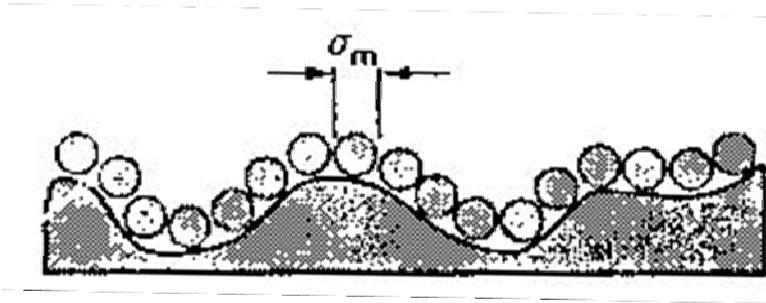


Figure 5. Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant

Lorsque la surface  $A$  du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de la surface se calcule facilement si l'on connaît :

- la quantité de l'adsorbable  $n_m^a$ , appelé capacité monomoléculaire, nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire
- l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

On peut alors écrire :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad (6)$$

avec  $m^s$  masse de l'adsorbant et  $N_A$  la constante d'Avogadro.

Selon les recommandations de l'IUPAC, la mesure des aires spécifiques peut être effectuée par adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction. Dans ces conditions, la valeur recommandée de  $\sigma_m$  pour le diazote adsorbé à 77 K est de  $0,162 \text{ nm}^2$ .

## 5. Distribution de la taille des pores

Lorsqu'un liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact  $\theta$  formé entre le liquide et le solide est inférieur à  $90^\circ$ , un gaz se condense à une pression de vapeur  $p$  inférieure à sa pression de vapeur saturante  $p_0$  : c'est le phénomène de condensation capillaire. La loi de Kelvin donne la relation permettant de calculer la valeur de cette pression de vapeur  $p$  en fonction du rayon de courbure du ménisque liquide noté  $r_K$  :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{-2\gamma\mathcal{V}_l}{r_K RT} \quad (7)$$

avec  $\gamma$  et  $V_l$  respectivement tension superficielle et volume molaire de l'adsorbable liquide à la température d'adsorption T. Dans le cas où le mouillage du tube capillaire par le liquide est parfait (c'est-à-dire lorsque  $\theta=0$ ), le rayon du ménisque  $r_K$  est égal au rayon  $r$  du tube capillaire supposé cylindrique. C'est à partir de cette relation que la distribution de la taille des mésopores est calculée.

La méthode de calcul numérique que nous utiliserons pour estimer la distribution de la taille des pores, est la méthode de Barret, Joyner et Halenda souvent appelée méthode BJH [82]. Elle est appliquée à la branche d'adsorption de l'isotherme. Le principe de la méthode est le suivant : l'isotherme est divisée en un certain nombre de petits intervalles de pression numérotées jusqu'à une pression relative de 0,995 supposée remplir entièrement les pores. La quantité de gaz adsorbé dans chaque intervalle de pression représente le volume du cœur interne du pore auquel il faut ajouter une épaisseur de couche  $t$  de vapeur restant adsorbée sur les parois. Cette dernière peut être évaluée au moyen de plusieurs formules tabulées. Il est alors possible de calculer par récurrence le volume développé par les pores d'un diamètre donné. En portant sur un diagramme les valeurs de variation de volumes en fonction de l'intervalle de diamètre des pores, les courbes de distribution de la taille des pores sont obtenues.

Notons ici que les diamètres des pores calculés par cette méthode sont en réalité **sous-estimés**. La méthode permet ainsi de faire une étude comparative entre différents échantillons mais ces valeurs ne doivent pas être prises de façon absolue. Notons aussi que les isothermes obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption **composites** révélant la complexité des matériaux étudiés.

*Références bibliographiques*

- [1] Ekwall, P. dans *Advances in liquid crystals* Vol. 1, Ed. Brown G. H., Academic Press, New York, **1975**, p. 1-142.
- [2] Laughlin, R. G. dans *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*, Academic Press, London, **1994**, p. 181-233.
- [3] Larché, F. ; Appell, J. ; Porte, G. ; Bassereau, P. ; Marignan, J. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *56* 1700-1703.
- [4] Gibbs, J. W. dans *The collected works of J.W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, **1931**, *1*, 219.
- [5] a) Griffin, W. C. *J. Cosmetics Chemists* **1949**, *1*, 311-326. b) Puisieux, F. ; Seiller, M. dans *Galenica 5 : Les systèmes dispersés - Agents de Surface et Emulsions*, vol 1, Paris, **1983**, Techniques et documentation Lavoisier, p. 153-188.
- [6] a) Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; MacDonald, M. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1983**, *79*, 975-1000. b) Staples, E. J.; Tiddy, G. J. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1978**, *74*, 2530-2541.
- [7] Sjöblöm, J.; Stenius, P. dans *Nonionic Surfactants, Physical Chemistry*, Vol. 23, Ed. Schick, M. J.; Marcel. Dekker: New York, **1987**, p. 369-434.
- [8] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E.; *Sep. Sci. Technol.* **1981**, *16*, 1429-1465.
- [9] Mukerjee, P.; Cardinal, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*, 1620-1627.
- [10] Shinoda, K. dans *Principles of Solution and Solubility*; Ed. Lagowski, J. J.; Marcel. Dekker: New York, **1978**, p. 180-199.
- [11] Shinoda, K.; Friberg, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1975**, *4*, 281-300.
- [12] Friberg, S. E.; Mandell, L.; Larsson, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 155-156.
- [13] Shinoda, K.; Friberg, S. dans *Emulsions and solubilisation*, John Wiley and Sons, New York, **1986**, p. 95.
- [14] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *J. Colloids Surfaces A*, **1994**, *84*, 11-31.
- [15] Ravey J. C., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1987**, *73*, 107-112.
- [16] Buzier, M.; Ravey, J. C. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1983**, *91*, 20-33.
- [17] Buzier, M.; Ravey, J. C. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1985**, *103*, 594-596.
- [18] Reed, T. M. dans *Fluorine Chemistry* Vol. 5, Ed. Simmons J.H., Accademic Press, New York, **1964**, Chapitre2.

- [19] Mathis, G.; Leempoel, P.; Ravey, J. C.; Selve, C.; Delpuech, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6162-6171.
- [20] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1990**, *82*, 218-228.
- [21] Delpuech, J. J.; Matos, L.; Moumni, E. M.; Ravey, J. C.; Selve, C.; Serratrce, G.; Stébé, M. J.; Cambon, A. *Brevet n° 88-05229*. Extension à l'Europe n° 89-401097.
- [22] a) Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501-519. b) Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **1915**, *19*, 275-309.
- [23] Stébé, M. J.; Langenfeld, A.; Célini, N. *Proceeding of the Third World Congress on Emulsion*, **2002**, 1-F/192.
- [24] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *Physica B.* **1989**, *394*, 156-157.
- [25] Ravey, J. C.; Stébé, M. J.; Sauvage, S. *J. Chim. Phys.* **1994**, *91*, 259-292.
- [26] a) Solans, C.; Dominguez, J. G.; Parra J. L.; Heuser, J.; Friberg, S. E. *Coll. Polym. Sci.* **1988**, *266*, 570-574. b) Pons, R.; Solans, C.; Stébé, M. J.; Erra, P.; Ravey, J. C. *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1992**, *89*, 110-113. c) Pons, R.; Ravey, J. C.; Sauvage, S.; Stébé, M. J.; Erra, P.; Solans, C. *Colloids Surfaces A*, **1993**, *76*, 171-177.
- [27] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *J. Progr. Colloid Polym. Sci.* **1987**, *73*, 127-133.
- [28] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *Surfactants in Solution*, Vol. 8, Ed. Mittal, K. L., **1989**, Plenum Press, p. 45.
- [29] Sakka, S. dans *Handbook of sol-gel science and technology Processing, Characterization and Application*, Springer, **2004**.
- [30] Bhatia, S. dans *Zeolite Catalysis Principles and Applications*, Boca Raton, Florida, **1990** p. 8.
- [31] a) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712. b) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843. c) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli J. C. (Mobil Oil Corp.), US-A 5098 684, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 72621].
- [32] Imhof, A.; Pine, J. *Nature* **1997**, *389*, 948-951.
- [33] Wijnhoven, J. E. G.; Vos, W. L. *Science*, **1998**, *281*, 802-804.
- [34] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070-2077.
- [35] Chen, C. Y.; Burkett, S. L.; Li, H. X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27-34.
- [36] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366-368.

- [37] Frasch, J. ; Zana, R. ; Soulard, M. ; Lebeau, B. ; Patarin, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2603-2606.
- [38] Frasch, J. ; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Zana, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 9049-9057.
- [39] Antonelli, D. M. ; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014-2017.
- [40] Huo, Q. ; Margolese, D. I. ; Ciesla, U. ; Feng, P. ; Gier, T. E. ; Sieger, P. ; Leon, R. ; Petroff, P. M. ; Schüth, F. ; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
- [41] Sanchez, C. ; Lebeau, B. ; Patarin, J. *Biomimétisme et Matériaux*, OFTA, Ed. Tec et Doc, Paris **2001** Chapitre VIII, p 151-226.
- [42] Taguchi, A.; Schüth, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *77*, 1–45.
- [43] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature*, **1994**, *368*, 321-323.
- [44] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.
- [45] a) Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244. b) Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 516-518.
- [46] Zhang, W.; Wang, J.; Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.* **1996**, 979-980.
- [47] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* 6024-6036.
- [48] a) Tanav, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068-2079. b) Zhang, W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2491-2498.
- [49] Blin, J. L.; Léonard, A.; Su, B. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3542-3553.
- [50] Göltner, C.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431-436.
- [51] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195-217.
- [52] a) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, *279*, 548-552. b) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152-155. c) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813-2826.
- [53] Impéror-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925-11933.
- [54] Cha, J. N.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Deming, T. J. *Nature* **2000**, *403*, 289-292.
- [55] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- [56] Ulagappan, N.; Rao, C. N. R. *Chem. Commun.* **1996**, 1047-1048.
- [57] a) Blin, J. L.; Lesieur, P.; Stébé, M. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 491-498. b) Blin, J. L.; Stébé, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11399-11405.

- [58] Esquena, J.; Rodriguez, C.; Solans, C.; Kunieda, H. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *92*, 212–219.
- [59] a) Meng, X.; Di, Y.; Zhao, L.; Jiang, D.; Li, S.; Xiao, F. S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5518-5526. b) Di, Y.; Meng, X.; Li, S.; Xiao, F. S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 121-127.
- [60] a) Rankin, S. E.; Tan, B.; Lehmler, H. J.; Hindman, K. P.; Knutson, B. L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 197-202. b) Tan, B.; Lehmler, H. J.; Vyas, S. M.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 916-925.
- [61] Groenewolt, M.; Antonietti, M.; Polarz, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 7811-7819.
- [62] a) Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Nature* **1997**, *389*, 448-450. b) Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Science* **1998**, *281*, 538-540.
- [62] Breulmann, M.; Davis, S. A.; Mann, S.; Hentze, H. P.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 502-507.
- [64] Antonelli, D. M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 209-214.
- [65] Sepulveda, P.; Binner, G. P. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 2059-2066.
- [66] Schmidt-Winke, P.; Lukens, W. W.; Yang, P. D.; Margolese, D. I.; Lettow, J. S.; Ying J. Y.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 686-696.
- [67] Danumah, C.; Vaudreuil, S.; Bonneviot, L.; Bousmina, M.; Giasson, S.; Kaliaguine, S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44*, 241-247.
- [68] Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B. F.; Whitesides, G. M.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, *282*, 2244-2246.
- [69] Sen, T.; Tiddy, G. J. T.; Casci, J. L.; Anderson, M. W. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2044-2054.
- [70] Yin, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821-2860.
- [71] Battino, R.; Clever, H. L. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 395-463.
- [72] Gollan, F.; Clark, L. C. *Physiologist* **1966**, *9*, 191
- [73] Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2797-2919.
- [74] Ropers, M. H. Thèse de doctorat, Université de Nancy 1, **2000**.
- [75] a) Le, T. D.; Weers, J. G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13909-11405. b) Le, T. D.; Arlauskas, A.; Weers, J. G. *Journal of Fluorine Chemistry* **1996**, *78*, 155-163.
- [76] Kabalnov, A. S.; Makarov, K. N.; Shchukin, E. D. *Colloids Surf.* **1992**, *62*, 87-99.
- [77] Riess, J. G. *Artif. Organs* **1984**, *8*, 44-56.
- [78] Moore R. E.; Clark, L. C. dans *Oxygen-carrying Colloidal Blood Substitutes* Ed. Frey, R.; Beisbarth, H.; Stosseck, K. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Perfluorochemical Blood Substitutes, Mainz, Germany, **1981**, W. Zuckschwerdt Verlag, Munich, 1982. p. 50.

- [79] Riess, J. G. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4113-4131.
- [80] Iler, R. K. *The chemistry of silica; solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [81] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [82] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 37-41.
- [83] El Moujahid, C., Thèse de doctorat de l'UHP-Nancy 1, **1993**.
- [84] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732.
- [85] Zana, R. ; Weill, C. J. *Phys. Lett.* **1985**, 46, L-953.
- [86] Zulauf, M.; Weckström, K.; Hayter, J. B.; Degiorgio, V.; Corti, M. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3411-3417.
- [87] Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Stucky, G. D. *Science* **1995**, 267, 1138-1143.
- [88] Lee, Y. S.; Sujardi, D.; Rathman, J. F. *Langmuir* **1996**, 12, 6202-6210.
- [89] Di, Y.; Meng, X.; Li, S.; Xiao, F. S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 82, 121-127.
- [90] Kim, J. M.; Sakamoto, Y.; Hwang, Y. K.; Kwon, Y. U.; Terasaki, O.; Park, S. E.; Stucky, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2552-2558.
- [91] Gross, U.; Papke, G.; Rüdiger, S. J. *J. Fluorine Chem.* **1993**, 61, 11-16.
- [92] Kunieda, H.; Ozawa, K.; Huang, K. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 831-838.
- [93] Dubinin, M. M. dans *Progress in Surface and Membrane Science* Vol.9; Ed. Cadenhead, D. A., Academic Press, New York, **1975**; p. 1.
- [94] Kipkemboi, P.; Fogden, A.; Alfredsson, V.; Flodström, K. *Langmuir* **2001**, 17, 5398-5402.
- [95] Stein, A. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 763-775.
- [96] Davis, M. E. *Nature* **2002**, 417, 813-821.
- [97] Yu, J.; Yu, J. C. ; Leung, M. K. P. ; Ho, W. ; Cheng, B. ; Zhao, X. ; Zhao, J. *J. Catal.* **2003**, 217, 69-78.
- [98] Imhof, A.; Pine, D. *J Adv. Mater.*, **1998**, 10, 697-700.
- [99] a) Blanford, C. F. ; Yan, H. ; Schroden, R. C. ; Al-Daous, M. ; Stein, A. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 401-407. b) Yan, H. W.; Blanford, C. F.; Holland, B. T.; Smyrl, W. H.; Stein, A. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1134-1141.
- [100] Sen, T.; Tiddy, G. J. T.; Casci, J. L.; Anderson, M. W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4649-4653.
- [101] Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S. *Nature* **1997**, 385, 420-423.

- [102] Shinoda, K.; Saito, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1968**, *26*, 70-74.
- [103] Washburn, E. W. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1921**, *7*, 115–116.
- [104] Yuan, M. ; Tang, J. ; Yu, C. ; Chen, Y. ; Tu, B. ; Zhao, D. *Chem. Letters* **2003**, *32*, 7, 660-661.
- [105] a) Carn, F.; Colin, A.; Achard, M. F.; Deleuze, H.; Saadi, Z. ; Backov, R. *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 140-144. b) Carn, F.; Colin, A.; Achard, M. F.; Deleuze, H.; Sanchez, C. ; Backov, R. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 62-66.
- [106] Dickey, F. H. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 695-707.
- [107] Stark, G. R. dans *Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports*, Academic Press, London, **1971**.
- [108] Hooftman, G.; Herman, S.; Schaacht, E.; *J. Bioactive and Compatible Polymers* **1996**, *11*, 135-159.
- [109] Braun, S.; Rappoport, S.; Zusman, R.; Avnir, D.; Ottolenghi, M. *Mater. Lett.* **1990**, *10*, 1-5.
- [110] Avnir, D.; Braun, S.; Lev, O.; Ottolenghi, M. *Chem. Matter.* **1994**, *6*, 1605-1614.
- [111] Dave, B. C.; Dunn, B.; Valentine, J. C.; Zink, J. I. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1120A-1127A.
- [112] Wang, J.; Pamidi, P.; Park, D. S. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2705-2708.
- [113] Winkler, F. K.; Arcy, A. D.; Hunziker, W. *Nature* **1990**, *343*, 771-774.
- [114] Brady, L.; Brzozowski, A. M.; Derewenda, Z. S.; Dodson, E.; Dodson, G.; Tolley, S.; Turkenburg, J. P.; Christiansen, L.; Huge-Jensen, B.; Norskov, L.; Thim, L.; Menge, U. *Nature* **1990**, *343*, 767-770.
- [115] Villeneuve, P.; Muderhwa, J. M.; Graille, J.; Hass, M. J. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2000**, *9*, 113-148.
- [116] Neklyudov, A. D.; Shredov, B. D.; Tsibanov, V. V. *Prikl. Biokhim. Microbiol.* **1981**, *17*, 510-514.
- [117] Blin, J. L.; Gérardin, C.; Carteret, C.; Rodehüser, L.; Selve, C.; Stébé, M. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1479-1486.
- [118] Reetz, M. T.; Zonta, A.; Simpelkamp, J. *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *49*, 527-534.
- [119] Mureseanu, M.; Galarneau, A.; Renard, G.; Fajula, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 4648-4655.
- [120] Washmon-Kriel, L.; Jimenez, V. L.; Balkus, K. J. Jr. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2000**, *10*, 453-469.
- [121] Diaz, J. F. ; Balkus, K. J. Jr *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1996**, *2*, 115-126.

- [122] He, J.; Li, X.; Evans, D. G.; Duan, X.; Li, C. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2000**, *11*, 45-53.
- [123] Deere, J.; Magner, E.; Wall, J. F.; Hodnett, B. K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7340-7347.
- [124] Gimon-Kinsel, M. E.; Jimenez, V. L.; Washamon, L.; Balkus, K. J. Jr. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 373-380.
- [125] Deere, J.; Magner, E.; Wall J. F.; Hodnett, B. K. *Chem. Commun.* **2001**, 465-466.
- [126] Fan, J.; Lei, J.; Wang, L.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Commun.* **2003**, 2140-2141.
- [127] Lei, J.; Fan, J.; Yu, C.; Zhang, L.; Jiang, S.; Tu, B.; Zhao, D. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 121-128.
- [128] Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 71-74.
- [129] Yiu, H. H. P.; Wright, P. A.; Botting, N. P. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *15*, 81-92.
- [130] Yiu, H. H. P.; Wright, P. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3690-3700.
- [131] Li, B.; Inagaki, S.; Miyazaki C.; Takahashi, H. *Chemical Journal on Internet* **2000**, *2* n°11, p. 48.
- [132] Bosley, J. *Biochem. Soc. Trans.* **1997**, *25*, 174-178.
- [133] Al-Duri, B.; Robinson, E.; MacNerlan, S.; Bailie, P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1351-1359.
- [134] Wong, D. W. S. dans *Food Enzymes: Structure and mechanism*, Chapman & Hall, New York, **1995**.
- [135] Tsuge, H., Natsuakai, O.; Ohashi, K. *J. Biochem.* **1975**, *78*, 835-843.
- [136] Swoboda, B. E. P. *Biochim. Biophys. Acta*, **1969**, *175*, 365-379.
- [137] Wang, J.; Pamidi, P.; Park, D. S. *Anal Chem.* **1996**, *68*, 2705-2708.
- [138] Sarda, L.; Desnuelle, P. *Biochim. Biophys. Acta.* **1958**, *30*; 513-521.
- [139] Brzozowski, A. M.; Derewenda, U.; Derewenda, Z. S.; Dodson, G. G.; Lawson, D. M.; Turkenburg, J. P.; Bjorkling, F.; Hüge-Jensen, B.; Patkar, S. A.; Thim, L. *Nature* **1991**, *351*, 491-494.
- [140] Schmid, R. D.; Verger, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1608-1633.
- [141] Reetz, M. T. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 943-954.
- [142] Miller, C.; Austin, H.; Posorske, L.; González, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 927-931.
- [143] Norin, M.; Bouteljes, J.; Holmberg, E.; Hult, K. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1988**, *28*, 527-530.
- [144] Verger, R.; De Haas, G. H.; Sarda L.; Desnuelle, P. *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, *188*, 272-282.

- [145] Pignol, D.; Hermoso, J.; Kerfelec, B.; Crenon, I.; Chapus, C.; Fontecilla-Camps, J. C. *Chem. Phys. Lipids* **1998**, *93*, 123-129.
- [146] Mead, J. R.; Irvine, S. A.; Ramji, D. P. *J. Mol. Med.* **2002**, *80*, 753-769.
- [147] Burneau, A.; Gallas, J. P. dans *The surface properties of silicas* Ed. Legrand, A. P; Wiley, Chichester, UK **1998**; p. 147-234.
- [148] Ryoo, R.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317-320.
- [149] Das, D.; Tasai, C. M.; Cheng, S. *Chem. Commun.* **1999**, 473-474.
- [150] Léonard, A.; Blin, J. L.; Su, B. L. *Colloids and Surfaces A* **2004**, *241*, 87-93.
- [151] Yamanaka, S. A.; Nishida, F.; Ellerby, L. M.; Nishida, C. R.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J. I. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 495-497.
- [152] He, J.; Song, Z.; Ma, H.; Yang, L.; Guo, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4307-4315.
- [153] Blin, J. L.; Carteret, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, à paraître.
- [154] Kunieda, H.; Solans, C.; Shida, N.; Parra, J. L. *Colloids and Surfaces* **1987**, *24*, 225-237.



## Résumé :

Les propriétés d'auto organisation de tensioactifs ainsi que celles de la chimie de la silice ont permis de préparer des matériaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale, cubique ou lamellaire dont la taille des pores varie de 2 à plus de 10 nm. Ils sont depuis quelques années le centre d'intérêt d'universitaires et d'industriels qui développent des recherches fondamentales et appliquées. La compréhension globale des mécanismes de synthèse et la maîtrise des propriétés structurales et texturales des matériaux mésoporeux sont nécessaires pour envisager leur utilisation dans un quelconque procédé industriel. Dans ce cadre, nous avons étudié les relations entre les propriétés physico-chimiques d'un tensioactif fluoré  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$  et les caractéristiques des silices mésoporeuses. Malgré l'existence d'une phase micellaire, les canaux poreux des matériaux obtenus avec ces solutions micellaires ne sont pas organisés. En revanche, l'addition de la perfluorodécane provoque une structuration du matériau selon une symétrie hexagonale. L'utilisation de divers fluorocarbures, ayant des structures moléculaires différentes, montre que le phénomène est associé au déplacement de la courbe de point de trouble vers les hautes températures. De plus, il a été montré que la préparation de matériaux à porosité hiérarchisée à partir d'émulsions de type huile dans eau est corrélée à la température d'inversion de phase du système eau/huile/tensioactif. Enfin, les matériaux mésoporeux ont été mis à profit pour immobiliser des enzymes et les résultats montrent que les lipases physisorbées conservent une activité catalytique.

**Mots clés :** Tensioactif fluoré non ionique, fluorocarbures, matériaux mésoporeux et macroporeux, point de trouble, température d'inversion de phase, émulsions, physisorption, enzymes.

## Summary:

The self-assembly properties of surfactants and those of silica chemistry have led to the preparation of ordered mesoporous materials with hexagonal, cubic or lamellar symmetry and with pore sizes varying from 2 to more than 10 nm. Recently, they have aroused of great deal of interest to academics and industrialists for the development of fundamental and applied research. However, their use in any industrial process needs a careful consideration of the total comprehension of the synthesis mechanism as well as the control of their structural and textural properties. In this work, the relation between the physicochemical properties of a fluorinated surfactant,  $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ , and the characteristics of mesoporous silica was investigated. In spite of the existence of a micellar phase, only wormlike mesoporous materials were obtained. On the other hand, the addition of the perfluorodecalin led to the organisation of the channels according to a hexagonal symmetry. The use of various fluorocarbons of different molecular structures evidenced that this phenomenon is associated to the shift of the cloud point curve towards higher temperatures. Hierarchically porous silica were also prepared from oil-in-water emulsions and their characteristics were correlated to the phase inversion temperature of the surfactant/water/oil system. Finally, the mesoporous materials were used as hosts for the physisorption of enzymes and the results showed that the catalytic activity of the immobilised lipases is preserved.

**Keywords:** Non ionic fluorinated surfactant, fluorocarbons, mesoporous and macroporous materials, cloud point, phase inversion temperature, emulsions, physisorption, enzymes.