



## CENTRE D'ETUDES DOCTORALES – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre 3219

# THESE

En vue de l'obtention du: **DOCTORAT**

Centre de Recherche: Sciences de Matériaux

Structure de Recherche: Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline: Chimie

Spécialité: Nanomatériaux, Environnement et Catalyse

Présentée et soutenue le 29/06/2019 par:

**Asmaa MOURHLY**

***Production de la silice mésoporeuse à partir des ressources naturelles:  
 Processus d'optimisation et applications comme supports des nanoparticules  
 de Ni et Ag, dans la catalyse en phase gazeuse***

### JURY

|                      |                                                                                |                    |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Mohammed HALIM       | PES, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V                      | Président          |
| Said ARSALANE        | PES, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V                      | Directeur de Thèse |
| Abderrahim EL HOURCH | PES, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V                      | Rapporteur         |
| Abdellah AADDANE     | PES, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia,<br>Université Hassan II | Rapporteur         |
| EL Mostapha LOTFI    | PES, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique<br>de Rabat          | Examineur          |
| Hassan HANNACHE      | PES, Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, Université<br>Hassan II     | Examineur          |
| Adnane EL HAMIDI     | PA, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V                       | Invité             |

Année Universitaire: 2018-2019

---

## ***Dédicace***

**A Dieu tout puissant, pour sa grâce, sa bonté et sa miséricorde envers moi durant toute ma formation;**

**A la mémoire de ma sœur Fatima**

**Ô Dieu ! Pardonne-lui et accorde-lui ta miséricorde, accorde-lui le salut et le pardon, assure-lui une noble demeure,**

**fais-la entrer au paradis et préserve-la du châtiment de la tombe;**

**A mes parents, pour l'éducation que vous nous avez donnée et vous m'aviez toujours motivé et conseillé à**

**demeurer intègre, honnête, humble et sincère;**

**A mon frère Ayoub, ma sœur Bouthayna et mon oncle Omar, pour votre affection et votre soutien;**

**A toute ma famille Doukha et mes amis, pour vos encouragements;**

**Aux noms de tous les miens,**

**Je dédie ce travail.**

**Asmaa MOURHLY**

---

## Remerciements

*Après cinq années de dur travail ; avec leurs hauts et bas; je n'ai pas seulement promu ma maturité scientifique, mais également j'ai acquis une aventure particulièrement enrichissante faite d'innombrables rencontres, et je vais essayer de saluer comme il se doit les personnes que j'ai eu l'honneur et le bonheur de croiser et qui sont intervenues avec leurs compétences et à divers degrés durant mes années de recherches.*

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Centre Sciences de Matériaux, au Laboratoire de Matériaux, Nanomatériaux et Environnement, Equipe de Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction conjointe de Messieurs les professeurs **Said ARSALANE** et **Mohammed HALIM**, je tiens à les remercier pour m'avoir ouvert les portes de ce laboratoire durant ma formation.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Said ARSALANE**, Professeur de l'enseignement supérieur et Responsable de la plateforme d'analyses et de caractérisations de la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa confiance en me proposant ce sujet de thèse qui m'a permis d'entrer des deux pieds dans le monde de la recherche. Bien que je ne me sois jamais très loquace, j'aimerais qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude, de ma considération et de ma sympathie à son égard. Mes remerciements les plus chaleureux, non seulement pour son degré d'implication dans ces travaux, la qualité de son encadrement et la pertinence de ses remarques, mais également pour sa rigueur scientifique, sa patience, sa disponibilité et sa générosité font de lui un intellectuel complet. Sans ses encouragements et son aide je ne serai jamais arrivé à ce stade de formation, j'espère qu'à l'avenir, je saurai mettre à profit ce qu'il m'a appris. Je pourrais dire que c'est le meilleur directeur que j'ai jamais eu (ce qui serait vrai), mais je me limiterais à affirmer que c'est une personne extraordinaire, scientifiquement et humainement.*

*Je remercie profondément le professeur **Mohammed HALIM**, Vice-président des affaires générales à l'Université Mohammed V et Vice-doyen de la Faculté des Sciences de Rabat pour sa posture de co-encadrant idéal, ses directives, ses encouragements mais aussi sans oublier la logistique nécessaire qu'il a su mettre à ma disposition pour mener à bien mon projet de recherche. Enfin, je lui présente ma reconnaissance la plus dévouée pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abderrahim EL HOURCH**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur de ce travail et de faire partie du jury. Je le remercie de sa lecture attentive, de ses corrections et remarques.*

---

*Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Abdellah AADDANE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca, en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour toutes ses remarques.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **El Mostapha LOTFI**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique de Rabat, pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes grandes salutations.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur **Hassan HANNACHE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Science de Ben M'Sik, Université Hassan II- Casablanca, pour avoir accepté de lire mon manuscrit et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je le remercie profondément pour avoir fait le déplacement.*

*Je remercie Monsieur **Adnane EL HAMIDI**, Professeur assistant à la Faculté des Sciences de Rabat pour avoir accepté de participer au présent jury. Qu'il soit permis de lui présenter toute ma gratitude et ma reconnaissance pour son suivi au cours de ces années, ses conseils, son soutien et sa disponibilité que j'ai reçu en toute circonstance avec sourire et bienveillance.*

*Je tiens également à remercier les personnes qui sont venues assister à ma soutenance. J'adresse une pensée à ceux qui n'ont pu être, mais qui l'étaient par la pensée.*

*Je n'oublie bien évidemment pas l'ensemble des membres de notre laboratoire; en particulier ; **Soukaina, Rajaa, Aicha, Mouatamid, Ali, Raphael, Ely** pour leurs sympathies et je les salue pour tous les bons moments passés ensemble. Je remercie également l'ensemble des permanents du laboratoire, pour leurs collaborations et leurs gentillesse, les thésards et stagiaires, passés et présents, pour leurs complicités, leurs bonnes humeurs et leurs soutiens constants.*

*Enfin je te remercie toi, lecteur, de te plonger dans mes travaux, car le savoir est fait pour être partagé et chaque fois que ces pages sont tournées c'est ma joie d'avoir apportée ma pierre à l'édifice de la Science qui renaît. Ceci étant, c'est plutôt toi qui devrais me remercier de toute cette connaissance que je suis sur le point de t'apporter à travers ce manuscrit.*

---

## ***Résumé***

Une nouvelle silice mésoporeuse (SM) a été produite à partir d'une roche de ponce locale, à l'aide d'un traitement alcalin à basse température suivi d'une précipitation chimique à l'acide sulfurique. Un plan d'expérience basé sur la combinaison de la Méthodologie de Surface de Réponse et de Plan Composite Centré a été choisi pour modéliser et optimiser les paramètres influençant le processus de production. La silice synthétisée a été caractérisée par plusieurs techniques analytiques et a été utilisée comme supports catalytiques des nanoparticules métalliques (Ni, Ag) dans le reformage à sec du méthane et dans la conversion de l'isopropanol. L'analyse texturale a montré que les propriétés physico-chimiques intrinsèques de la silice préparée sont intéressantes et excèdent celles des silices issues de la biomasse et de nombreuses silices commerciales. Les tests catalytiques réalisés respectivement sur les précurseurs (Ni-x/SM) et (Ag-x/SM), dans le reformage du méthane et dans la conversion de l'isopropanol ont montré des performances accrues quant à l'activité et la sélectivité des produits de réactions. Les résultats obtenus ont été corrélés à la nature du support SM, qui présente des groupements silanols (Si-OH) et siloxanes (Si-O-Si), actifs vis-à-vis de la dispersion des éléments métalliques empêchant leur agglomération et donc leur désactivation.

---

**Mots-clés:** Roche de ponce, Nanoparticule de silice mésoporeuse, Plan composite centré, Nickel supporté, Reformage à sec du méthane, Argent supporté, Alcool isopropylique.

---

## ***Abstract***

A new mesoporous silica (MS) was successfully produced from local pumice rock using an alkaline-based chemical treatment at low temperature followed by precipitation with sulphuric acid. An experiment plan based on the combination of Response Surface Methodology (RSM) and Central Composite Design (CCD) was chosen to model and optimize the parameters influencing the production process. The synthesized silica was characterized by several analytical techniques and used as potential supports for metal nanoparticles (Ni, Ag) in the gas phase catalysis. Textural analysis has shown that the physic-chemical intrinsic properties of the prepared silica are interesting and exceed those of silicas derived from biomass and many commercial silicas. Catalytic tests performed on precursors (Ni-x/MS) and (Ag-x/MS) in the dry reforming of methane and in the selective conversion of isopropyl alcohol showed increased performance in terms of activity and selectivity towards the reaction products. The catalytic results have been correlated with the characteristics of the support MS and the presence of silanol (Si-OH) and siloxane (Si-O-Si) groups, which induce strong interactions with the metallic species by preventing their sintering and thus their deactivation over time.

---

**Keywords:** Pumice Rock, Silica Nanoparticles, Central Composite Design, Nickel supported, Dry Reforming of Methane, Silver supported, Isopropyl Alcohol conversion.

---

## Liste des publications et communications

### **Publications:**

- 1. The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock**

Asmaa Mourhly, Mariam khachani, Adnane El Hamidi, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim, Said Arsalane  
*Nanomaterials and Nanotechnology* 5 (2015) 1-7 (IF. 1.732, Q2)

- 2. Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design**

Asmaa Mourhly, Fayssal Jhilal, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane  
*Microchemical Journal* 145 (2019) 139-145 (IF. 2.746, Q2)

- 3. A new low-cost mesoporous silica as a promising support of Ni-catalysts for highhydrogen generation via dry reforming of methane**

Asmaa Mourhly, Mariam Khachani, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim, Said Arsalane  
*IEEE Xplore (IRSEC)*, doi: 10.1109/IRSEC.2017.8477271

- 4. New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)**

Asmaa Mourhly, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim, Said Arsalane  
*International Journal of Hydrogen Energy*, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.093 (IF. 4.229, Q1)

- 5. Selective gas conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources**

Asmaa Mourhly, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane  
*Research on Chemical Intermediates* (IF. 1.674, Q2)

---

### **Communications Internationales:**

1. **Characterization of Nickel-containing mesoporous Silica with formation of Multi-walled Carbon Nanotubes from methane dry reforming reaction**, International Conference on Water, Energy & Climate Change (WECC-2016) Marrakech - Morocco, **June 1- June 4, 2016**. « Poster »

Asmaa Mourhly, Mariam Khachani, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim, Said Arsalane.

2. **Vapor-phase catalytic behavior of isopropyl alcohol over silver nanoparticles loaded mesoporous silica (Ag-NPs/SiO<sub>2</sub>): synthesis and characterization**, IVèmes journées internationales « matériaux et environnement », FST Settat-Université Hassan 1<sup>er</sup> Maroc, **du 18 au 19 Mars 2017**. « Poster »

Asmaa Mourhly, Mariam Khachani, Mohamed Kacimi, Mohamed Halim and Said Arsalane.

3. **A New Low-Cost Mesoporous Silica as a Promising Support of Ni-Catalysts for High Hydrogen Generation via Dry Reforming of Methane**, International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'17), **du 4 au 7 Décembre 2017** Tanger, Maroc. «Présentation orale»

Asmaa Mourhly, Mariam Khachani, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim, Said Arsalane.

### **Communications nationales:**

1. **Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles SiO<sub>2</sub> from local pumice rock**, 4<sup>ème</sup> édition des Doctoriales de la Faculté des Sciences de Rabat, **11 Février 2015**, Rabat, Morocco. « Poster »

---

## Principaux symboles et abréviations

|                 |                                                                                                                              |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha_{CH_4}$ | Conversion de methane (Conversion of methane)                                                                                |
| $\alpha_{H_2}$  | Rendement en hydrogène (Hydrogen yield)                                                                                      |
| Ag-NPs          | Nanoparticules d'argent (Silver nanoparticles)                                                                               |
| ANOVA           | Analyse de variance (Analysis of variance)                                                                                   |
| ATD (DTA)       | Analyse thermique différentielle (Differential thermal analysis)                                                             |
| ATG (TG)        | Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis)                                                                     |
| RTA (ATR)       | Réflectance totale atténuée (Attenuated total reflectance)                                                                   |
| BET             | Brunauer-Emmett Teller                                                                                                       |
| BJH             | Barrett-Oyner-Halenda                                                                                                        |
| BTP             | Bâtiment et travaux publics                                                                                                  |
| PCC (CCD)       | Plan composite centré (Central composite design)                                                                             |
| CMI             | Chimie des Matériaux Inorganiques                                                                                            |
| CTAB            | Céthyltriméthyl ammonium bromure                                                                                             |
| DOE             | Plan d'expériences (Design of experiments)                                                                                   |
| D <sub>p</sub>  | Distribution de la taille des pores (Pore-size distribution)                                                                 |
| RSM (DRM)       | Reformage à sec du méthane (Dry reforming of methane)                                                                        |
| SRD (DRS)       | Spectroscopie à réflexion diffuse (Diffuse reflectance spectroscopy)                                                         |
| EDX (EDS)       | Spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (Energy dispersive scanning)                                              |
| FDU             | Fu Dan University                                                                                                            |
| FID             | Détecteur à ionisation de flamme (Flame ionisation detector)                                                                 |
| FSM-n           | Folded Sheets Mesoporous                                                                                                     |
| IRTF (FTIR)     | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)                                  |
| HMM             | Hiroshima Mesoporous Material                                                                                                |
| HMS             | Hexagonal Mesoporous Silica                                                                                                  |
| ICP-AES         | Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy) |
| IPA             | Alcool isopropylique (Isopropyl alcohol)                                                                                     |
| IRM             | Imagerie par résonance magnétique                                                                                            |
| JCPDS           | Joint committee on powder diffraction standards                                                                              |
| KIT             | Karlsruhe Institute of Technology                                                                                            |

---

|                        |                                                                            |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>PAF (L.O.I.)</b>    | Perte au feu (Loss on ignition)                                            |
| <b>MCM</b>             | Mobil Crystalline Materials                                                |
| <b>MEB (SEM)</b>       | Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)         |
| <b>MET (TEM)</b>       | Microscopie électronique à transmission (Transmission electron microscopy) |
| <b>SM (MS)</b>         | Silice mésoporeuse (Mesoporous silica)                                     |
| <b>MSU</b>             | Michigan State University                                                  |
| <b>MWCNTs</b>          | Nanotubes de carbone multi-parois (Multi-walled carbon nanotubes)          |
| <b>OSA</b>             | Cendre de schiste bitumineux (Oil shale ash)                               |
| <b>PIE</b>             | Point isoélectrique                                                        |
| <b>RMN</b>             | Résonance magnétique nucléaire                                             |
| <b>RSM (MSR)</b>       | Méthodologie de surface de réponse (Response surface methodology)          |
| <b>SBA</b>             | Santa Barbara Amorphous                                                    |
| <b>S<sub>BET</sub></b> | Aire de surface spécifique (Specific surface area)                         |
| <b>RPS (SPR)</b>       | Résonance plasmonique de surface (Surface plasmon resonance)               |
| <b>DCT (TCD)</b>       | Détecteur à conductivité thermique (Thermal conductivity detector)         |
| <b>TEOS</b>            | Tétraéthyleorthosilicate                                                   |
| <b>TUD</b>             | Technische Universiteit Delft                                              |
| <b>UICPA</b>           | Union internationale de chimie pure et appliquée                           |
| <b>V<sub>m</sub></b>   | Volume poreux                                                              |
| <b>DRX (XRD)</b>       | Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)                               |
| <b>SFX (XRF)</b>       | Spectroscopie à fluorescence X (X-ray fluorescence spectroscopy)           |

---

## Liste des figures

**PREMIERE PARTIE:  
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **Chapitre I: Pierre ponce: Généralités et quelques propriétés physico-chimiques**

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. I-1:</b> <i>Différents aspects de la roche de ponce</i> .....                           | 7  |
| <b>Fig. I-2:</b> <i>Répartition mondiale des réserves de pierre ponce</i> .....                 | 8  |
| <b>Fig. I-3:</b> <i>Région montagneuse du Moyen Atlas</i> .....                                 | 9  |
| <b>Fig. I-4:</b> <i>Diagramme RX de la poudre de ponce</i> .....                                | 11 |
| <b>Fig. I-5:</b> <i>Spectre IR de la poudre de ponce</i> .....                                  | 12 |
| <b>Fig. I-6:</b> <i>Microscope électronique à balayage (MEB-EDX) de la roche de ponce</i> ..... | 12 |
| <b>Fig. I-7:</b> <i>Courbes thermiques d'un échantillon de ponce de la Turquie</i> .....        | 13 |

### **Chapitre II: Matériaux poreux: Description de structures et classification**

|                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. II-1:</b> <i>les trois modèles géométriques des pores (A) et les différents types de pores (B)</i> ..                                                                                                                                        | 19 |
| <b>Fig. II-2:</b> <i>Représentation schématique de la classification UICPA des solides poreux en fonction du diamètre des pores</i> .....                                                                                                            | 20 |
| <b>Fig. II-3:</b> <i>Exemples de structures poreuses: Linéaires, canaux parallèles (a), pores interconnectés tridimensionnels (b), canaux avec interconnexions secondaires (c), cages tridimensionnelles (d) et systèmes à cage unique (e)</i> ..... | 22 |
| <b>Fig. II-4:</b> <i>Schéma illustratif des systèmes de différentes dimensions: 0-dimension (a), 1-dimension (b), 2-dimensions (c), 3-dimensions (d)</i> .....                                                                                       | 23 |
| <b>Fig. II-5:</b> <i>Structures des matériaux MCM-41 (a), MCM-48 (b) et MCM-50 (c)</i> .....                                                                                                                                                         | 27 |
| <b>Fig. II-6:</b> <i>Motif de type HMS ou MSU</i> .....                                                                                                                                                                                              | 28 |

---

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. II-7: Représentation schématique de quelques structures de silice mésoporeuse (MSN)....</b> |    |
| .....                                                                                               | 28 |

### **Chapitre III: La silice: Les différentes formes, propriétés physico-chimiques et applications**

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. III-1: Tétraèdre <math>[\text{SiO}_4]</math> de la silice.....</b>                                          | 31 |
| <b>Fig. III-2: Motifs bidimensionnels d'un réseau de silice : silice cristallisée (a), silice amorphe (b) .....</b> | 32 |
| <b>Fig. III-3: Principales catégories de silices amorphes de synthèse .....</b>                                     | 33 |
| <b>Fig. II-4: Mécanismes réactionnels du procédé sol-gel à base d'alcoxysilane.....</b>                             | 35 |
| <b>Fig. III-5: Formation d'un pont siloxane à partir de condensation de deux espèces silanols .....</b>             | 38 |
| <b>Fig. III-6: Les différentes espèces silanols à la surface de silice .....</b>                                    | 38 |
| <b>Fig. III-7: Terminologie <math>Q^n</math> des différentes espèces chimiques de surface de silice .....</b>       | 39 |
| <b>Fig. III-8: Bandes IR des différentes espèces silanols de silice.....</b>                                        | 40 |
| <b>Fig. III-9: Spectres de RMN <math>^{29}\text{Si}</math> de la silice obtenue par voie sol-gel .....</b>          | 40 |
| <b>Fig. III-10: Analyse thermique de gel de silice.....</b>                                                         | 41 |

**DEUXIEME PARTIE:  
RESULTATS EXPERIMENTAUX**

### **Chapitre IV: The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica $\text{SiO}_2$ from Local Pumice Rock**

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1: X-Ray diffractograms of pumice (a) and amorphous silica (b) .....</b> | 78 |
| <b>Figure 2: FTIR spectra of pumice (a) and amorphous silica (b) .....</b>         | 79 |
| <b>Figure 3: TEM micrographs of (a) pumice and (b) nanosilica particles .....</b>  | 80 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure 4:</b> EDS analysis of (a) pumice and (b) extracted nanosilica .....                                                                                                                                                   | 81  |
| <b>Figure 5:</b> Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 k of nanosilica particles.....                                                                                                                                   | 82  |
| <b>Figure 6:</b> TG-DTA thermograms of raw pumice powder .....                                                                                                                                                                   | 83  |
| <b>Figure 7:</b> TG-DTG-DTA thermograms of nanosilica powder .....                                                                                                                                                               | 83  |
| <br><b>Chapitre V: Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design</b>                                                                 |     |
| <b>Fig. 1:</b> Schematic representation for the production of amorphous nano-silica .....                                                                                                                                        | 95  |
| <b>Fig. 2:</b> Observed vs. Predicted values of nano-silica yield (%) .....                                                                                                                                                      | 99  |
| <b>Fig. 3:</b> Response surfaces and contour diagrams of mesoporous nano-silica production efficiency (%) estimated from the CCD approach ( $X_1$ : Reaction temperature, $X_2$ : Reaction time and $X_3$ : Molar ratio n) ..... | 101 |
| <b>Fig. 4:</b> X-Ray diffraction pattern of pumice (a) and amorphous nano-silica (b) .....                                                                                                                                       | 103 |
| <b>Fig. 5:</b> TEM micrograph (a), EDS chemical analysis (b) and particle size distributions (c) of nano-silica particles.....                                                                                                   | 103 |
| <br><b>Chapitre VI: New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)</b>                                                              |     |
| <b>Fig. 1:</b> XRD patterns of MSN (a) and Ni-x/MSN with (x=5% (b), 10% (c) and 20% (d)). ..                                                                                                                                     | 119 |
| <b>Fig. 2:</b> TEM micrographs and EDS chemical analysis of MSN support (a, d), Ni-5%/MSN (b, e) and Ni-20%/MSN (c, f) catalysts. ....                                                                                           | 120 |
| <b>Fig. 3:</b> FTIR spectra of MSN (a) and fresh Ni-x/MSN catalysts with (x=5% (b), 10% (c) and 20% (d)).....                                                                                                                    | 122 |
| <b>Fig. 4:</b> TG/DTA profiles of MSN and fresh Ni-x/MSN catalysts.....                                                                                                                                                          | 122 |
| <b>Fig. 5:</b> Methane conversion (a) and hydrogen yield (b) of Ni-x/MSN over the DRM reaction. ....                                                                                                                             | 124 |

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. 6:</b> Catalytic stability of Ni-x/MSN over the DRM reaction. Methane conversion (a) and hydrogen yield (b). ..... | 125 |
| <b>Fig. 7:</b> XRD patterns after catalytic tests of Ni-x/MSN (Ni-5% (a), Ni-10% (b) and Ni-20% (c)). .....                | 126 |
| <b>Fig. 8:</b> TEM-EDS of spent catalysts (Ni-5%/MSN (a, d), Ni-10%/MSN (b, e) and Ni-20%/MSN (c, f))......                | 127 |
| <b>Fig. 9:</b> TG/DTA profiles of spent Ni-x/MSN catalysts.....                                                            | 128 |

## **Chapitre VII: Selective gas phase conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources**

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. 1:</b> XRD patterns of MS (a) and Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d))......                                                                                                                          | 147 |
| <b>Fig. 2:</b> FTIR spectra of MS (a) and Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d) .....                                                                                                                           | 148 |
| <b>Fig. 3:</b> SEM-EDS analysis of Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (a), 10 wt% (b) and 20 wt% (c)) .....                                                                                                                                 | 149 |
| <b>Fig. 4:</b> TEM-EDS of MS support (a) and Ag-3 wt%/MS catalyst (b) .....                                                                                                                                                              | 150 |
| <b>Fig. 5:</b> UV-Vis DRS spectra of Ag-x/MS catalysts before catalytic tests (a) with (x=0 wt% (a), x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d)) and after catalytic tests under IPA/air at 423 K (b) with (x=3 wt% (a), x=10 wt% (b)) ..... | 151 |
| <b>Fig. 6:</b> Conversion of IPA versus reaction temperature over MS and Ag-x/MS catalysts under N <sub>2</sub> atmosphere .....                                                                                                         | 153 |
| <b>Fig. 7:</b> Catalytic activity of Ag-x/MS catalysts as a function of time under IPA/N <sub>2</sub> and at 423 K .....                                                                                                                 | 156 |
| <b>Fig. 8:</b> . Propene yield, acetone yield and IPA conversion over MS (a) and Ag-x/MS with (x = 3 wt% (b), x = 10 wt% (c) and x = 20 wt% (d)) versus reaction temperature, in presence of air .....                                   | 157 |

---

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. 9:</b> Catalytic activity of Ag-x/MS versus time at 423 K under IPA/air .....                                                                                           | 158 |
| <b>Fig. 10:</b> Mechanism of acetone production over Ag-x/MS under IPA/air.....                                                                                                 | 159 |
| <b>Fig. 11:</b> Recyclability tests of Ag-3 wt%/MS under IPA/N <sub>2</sub> atmosphere (A) and under IPA/airatmosphere (B) versus three catalytic reaction cycles at 423 K..... | 160 |

---

## Liste des tableaux

### PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre I: Pierre ponce: Généralités et quelques propriétés physico-chimiques

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 1:</b> <i>Production de pierre ponce dans certains pays (<math>10^3</math> tonnes)</i> ..... | 9  |
| <b>Tableau 2:</b> <i>Composition chimique de la ponce d’Ethiopie</i> .....                              | 10 |
| <b>Tableau 3:</b> <i>Principaux caractéristiques texturales de la pierre ponce d’Ethiopie</i> .....     | 11 |

#### Chapitre II: Matériaux poreux: Description de structures et classification

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 4:</b> <i>Caractéristiques structurales de quelques matériaux mésoporeux</i> ..... | 29 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

#### Chapitre III: La silice: Les différentes formes, propriétés physico-chimiques et applications

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 5:</b> <i>Récapitulatif des différents polymorphes de la silice</i> .....                 | 32 |
| <b>Tableau 6:</b> <i>Comparaison des propriétés physiques des silices</i> .....                      | 37 |
| <b>Tableau 7:</b> <i>Données spectroscopiques des différentes espèces de surface de silice</i> ..... | 41 |

### DEUXIEME PARTIE: RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### Chapitre IV: The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica $\text{SiO}_2$ from Local Pumice Rock

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Table 1:</b> Chemical composition of pumice determined by X-Ray fluorescence ..... | 78 |
| <b>Table 2:</b> Elemental analysis of pumice and silica determined by EDS .....       | 81 |

#### Chapitre V: Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design

---

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table 1:</b> Selected experimental field for amorphous nano-silica production using CCD..... | 97  |
| <b>Table 2:</b> Central Composite Design matrix and responses.....                              | 98  |
| <b>Table 3:</b> Analysis of variance (ANOVA) for response surface quadratic model.....          | 100 |
| <b>Table 4:</b> Mineralogical composition of raw pumice and amorphous nano-silica (wt.%). ....  | 102 |
| <b>Table 5:</b> Surface characteristics of amorphous nano-silica and raw pumice.....            | 104 |

**Chapitre VI: New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)**

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table 1:</b> NiO crystal size of Ni-x/MSN catalysts .....                         | 119 |
| <b>Table 2:</b> Textural properties of MSN and Ni-x/MSN catalysts.....               | 121 |
| <b>Table 3:</b> Ni <sup>0</sup> crystal size of spent Ni-x/MSN catalysts .....       | 126 |
| <b>Table 4:</b> Contents of nickel and carbon deposits determined from TG data. .... | 128 |

**Chapitre VII: Selective gas phase conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources**

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Table 1:</b> Average crystallite size and Ag content of Ag-x/MS catalysts.....            | 147 |
| <b>Table 2:</b> TEM-EDS analysis of MS and Ag-3 wt%/MS .....                                 | 150 |
| <b>Table 3:</b> SPR frequency of Ag-x/MS before and after catalytic tests under IPA/air..... | 151 |
| <b>Table 4:</b> Textural parameters of MS and Ag-x/MS catalysts .....                        | 152 |
| <b>Table 5:</b> Catalytic features of Ag-x/MS catalysts under IPA/air .....                  | 157 |

---

# Sommaire

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

**PREMIERE PARTIE:  
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **Chapitre I: Pierre ponce: Généralités et quelques propriétés physico-chimiques**

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1. Description et formation.....</b>                     | <b>7</b>  |
| I.1.1. Description de la roche de ponce.....                  | 7         |
| I.1.2. Origine et formation de la roche.....                  | 7         |
| I.1.3. Réserves et marché .....                               | 8         |
| <b>I.2. Minéralogie et propriétés physico-chimiques.....</b>  | <b>10</b> |
| I.2.1. Constituants chimiques de la roche de ponce.....       | 10        |
| I.2.2. Propriétés physico-chimiques de la roche de ponce..... | 10        |
| I.2.3. Caractérisation structurale de la roche de ponce ..... | 11        |
| I.2.4. Caractéristiques texturales de la ponce.....           | 12        |
| I.2.5. Analyse thermique d'un échantillon de ponce.....       | 13        |
| <b>I.3. Applications .....</b>                                | <b>13</b> |
| I.3.1. Domaine de santé et hygiène .....                      | 14        |
| I.3.2. Industrie horticole .....                              | 14        |
| I.3.3. Industrie de construction et bâtiment.....             | 14        |
| I.3.4. Domaine d'assainissement et d'épuration d'eau .....    | 15        |
| I.3.5. Domaine de la catalyse .....                           | 15        |
| I.3.6. Autres applications .....                              | 16        |

---

## **Chapitre II: Matériaux poreux: Description de structures et classification**

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1. Les matériaux poreux.....</b>                             | <b>18</b> |
| II.1.1. Généralités sur les matériaux poreux .....                 | 18        |
| II.1.2. Porosité et différents types de pores .....                | 19        |
| II.1.3. Classification des matériaux nanoporeux.....               | 19        |
| II.1.3.1. Classification par dimensions des pores .....            | 20        |
| II.1.3.2. Classification par dimensionnalité.....                  | 22        |
| II.1.3.3. Classification par composition chimique .....            | 24        |
| II.1.3.4. Classification par aspect macrométrique .....            | 24        |
| <b>II.2. Les matériaux mésoporeux à base de silice .....</b>       | <b>25</b> |
| II.2.1. Historique des matériaux mésoporeux à base de silice ..... | 25        |
| II.2.2. Différentes structures de silice mésoporeuse .....         | 29        |

## **Chapitre III: La silice: Les différentes formes, propriétés physico-chimiques et applications**

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>III.1. Généralités sur la silice .....</b>          | <b>31</b> |
| III.1.1. Les silices naturelles .....                  | 31        |
| III.1.2. La silice vitreuse .....                      | 32        |
| III.1.3. Les silices synthétiques.....                 | 33        |
| III.1.3.1. Voie sèche .....                            | 33        |
| III.1.3.1.1. La silice pyrogénique.....                | 33        |
| III.1.3.1.2. La silice à l'arc .....                   | 34        |
| III.1.3.1.3. La microsilice (ou fumée de silice) ..... | 34        |

---

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.1.3.2. Voie humide .....                                                    | 34        |
| III.1.3.2.1. La silice précipitée .....                                         | 34        |
| III.1.3.2.2. Le gel de silice .....                                             | 35        |
| III.1.3.2.3. La silice colloïdale .....                                         | 36        |
| <b>III.2. Propriétés physiques des silices .....</b>                            | <b>36</b> |
| <b>III.3. La chimie de surface des silices.....</b>                             | <b>37</b> |
| III.3.1. Nature des espèces chimiques de surface .....                          | 37        |
| III.3.2. Classification des espèces chimiques à la surface de silice .....      | 38        |
| III.3.3. Identification des groupements de surface.....                         | 39        |
| III.3.3.1. La spectroscopie Infra-Rouge (IR).....                               | 39        |
| III.3.3.2. La spectroscopie RMN à l'état solide .....                           | 40        |
| III.3.3.3. Analyse thermogravimétrique .....                                    | 41        |
| III.3.4. Quantification des silanols .....                                      | 42        |
| III.3.5. Réactivité de surface de la silice .....                               | 43        |
| <b>III.4. Autres silices amorphes .....</b>                                     | <b>43</b> |
| III.4.1. La silice d'origine agricole .....                                     | 43        |
| III.4.1.1. Techniques de chauffage physique.....                                | 43        |
| III.4.1.2. Précipitations chimiques .....                                       | 44        |
| III.4.1.3. Techniques biologiques .....                                         | 45        |
| III.4.2. La silice extraite à partir de la pyrophyllite et la pierre ponce..... | 45        |
| III.4.3. La silice produite à partir des schistes bitumineux .....              | 46        |

---

|                                                            |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|
| III.4.3.1. Technique d'ultrason .....                      | 46        |
| III.4.3.2. Technique de séchage à lit fluidisé.....        | 46        |
| <b>III.5. Quelques applications de la silice .....</b>     | <b>46</b> |
| III.5.1. Industries utilisant des silices naturelles ..... | 47        |
| III.5.2. Autres applications de la silice naturelle.....   | 48        |
| III.5.3. Industrie chimique de la silice .....             | 48        |
| III.5.3.1. Domaine de la catalyse.....                     | 48        |
| III.5.3.2. Domaine des nanotechnologies .....              | 49        |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                    | <b>51</b> |

**DEUXIEME PARTIE:**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

**Chapitre IV: The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO<sub>2</sub>  
from Local Pumice Rock**

|                                             |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| <b>Abstract .....</b>                       | <b>74</b> |
| <b>1. Introduction .....</b>                | <b>75</b> |
| <b>2. Experimental section .....</b>        | <b>76</b> |
| 2.1 <i>Materials</i> .....                  | 76        |
| 2.2 <i>Preparation of pumice</i> .....      | 76        |
| 2.3 <i>Nanosilica extraction</i> .....      | 76        |
| <b>3. Characterization of samples .....</b> | <b>77</b> |
| <b>4. Results and discussion .....</b>      | <b>77</b> |
| 4.1 <i>Chemical analysis</i> .....          | 77        |

---

|                                                                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2 XRD measurement analysis .....                                                                                                                               | 78        |
| 4.3 FTIR spectroscopy analysis .....                                                                                                                             | 79        |
| 4.4 TEM-EDS microscopy.....                                                                                                                                      | 80        |
| 4.5 Textural properties.....                                                                                                                                     | 81        |
| 4.6 Thermal decomposition characteristics .....                                                                                                                  | 82        |
| <b>5. Conclusion .....</b>                                                                                                                                       | <b>84</b> |
| <b>6. Acknowledgements .....</b>                                                                                                                                 | <b>84</b> |
| <b>7. References.....</b>                                                                                                                                        | <b>84</b> |
| <br><b>Chapitre V: Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design</b> |           |
| <b>Graphical Abstract .....</b>                                                                                                                                  | <b>91</b> |
| <b>Highlights .....</b>                                                                                                                                          | <b>92</b> |
| <b>Abstract .....</b>                                                                                                                                            | <b>92</b> |
| <b>1. Introduction .....</b>                                                                                                                                     | <b>93</b> |
| <b>2. Experimental.....</b>                                                                                                                                      | <b>94</b> |
| 2.1. Materials .....                                                                                                                                             | 94        |
| 2.2. Leaching process.....                                                                                                                                       | 95        |
| 2.3. Experimental design strategy .....                                                                                                                          | 96        |
| 2.4. Characterization of the produced silica .....                                                                                                               | 98        |
| <b>3. Results and discussion .....</b>                                                                                                                           | <b>99</b> |
| 3.1. Model development and statistical analysis.....                                                                                                             | 99        |
| 3.2. Response surface graphs.....                                                                                                                                | 100       |

---

|                                                                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3. Characterization of extracted silica .....                                                                                                                     | 101        |
| 3.3.1. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis .....                                                                                                                      | 102        |
| 3.3.2. X-Ray Diffraction (XRD) analysis .....                                                                                                                       | 102        |
| 3.3.3. Transmission Electron Microscopy (TEM-EDS) .....                                                                                                             | 103        |
| 3.3.4 Textural properties .....                                                                                                                                     | 104        |
| <b>4. Conclusion .....</b>                                                                                                                                          | <b>104</b> |
| <b>Acknowledgements .....</b>                                                                                                                                       | <b>105</b> |
| <b>References.....</b>                                                                                                                                              | <b>105</b> |
| <br><b>Chapitre VI: New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)</b> |            |
| <b>Graphical Abstract .....</b>                                                                                                                                     | <b>112</b> |
| <b>Highlights .....</b>                                                                                                                                             | <b>113</b> |
| <b>Abstract .....</b>                                                                                                                                               | <b>113</b> |
| <b>Introduction .....</b>                                                                                                                                           | <b>114</b> |
| <b>Experimental section .....</b>                                                                                                                                   | <b>116</b> |
| <i>Production of MSN from pumice.....</i>                                                                                                                           | 116        |
| <i>Preparation of Ni-x/MSN catalysts .....</i>                                                                                                                      | 116        |
| <i>Catalyst characterization techniques .....</i>                                                                                                                   | 117        |
| <i>Catalytic performance tests.....</i>                                                                                                                             | 118        |
| <b>Results and discussion .....</b>                                                                                                                                 | <b>118</b> |
| <i>Characterization before catalytic tests .....</i>                                                                                                                | 118        |
| <i>XRD analysis.....</i>                                                                                                                                            | 118        |

---

|                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>TEM analysis</i> .....                                                                                                                                                              | 119 |
| <i>Textural properties</i> .....                                                                                                                                                       | 120 |
| <i>FTIR spectroscopy</i> .....                                                                                                                                                         | 121 |
| <i>TG/DTA analysis</i> .....                                                                                                                                                           | 122 |
| <i>Catalytic measurements</i> .....                                                                                                                                                    | 123 |
| <i>Characterization of spent catalysts</i> .....                                                                                                                                       | 125 |
| <i>DRX analysis</i> .....                                                                                                                                                              | 125 |
| <i>MET after catalytic tests</i> .....                                                                                                                                                 | 126 |
| <i>TG/DTA</i> .....                                                                                                                                                                    | 127 |
| <b>Conclusion</b> .....                                                                                                                                                                | 129 |
| <b>Acknowledgements</b> .....                                                                                                                                                          | 129 |
| <b>References</b> .....                                                                                                                                                                | 130 |
| <br><b>Chapitre VII: Selective gas phase conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources</b> |     |
| <b>Graphical Abstract</b> .....                                                                                                                                                        | 138 |
| <b>Highlights</b> .....                                                                                                                                                                | 139 |
| <b>Abstract</b> .....                                                                                                                                                                  | 139 |
| <b>1. Introduction</b> .....                                                                                                                                                           | 140 |
| <b>2. Experimental</b> .....                                                                                                                                                           | 142 |
| <i>2.1. Preparation of catalysts</i> .....                                                                                                                                             | 142 |
| <i>Preparation of silica support</i> .....                                                                                                                                             | 142 |

---

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| <i>Preparation of Ag-x/MS catalysts .....</i>           | 143 |
| <i>2.2. Characterization techniques .....</i>           | 143 |
| <i>2.3. Catalytic performance tests.....</i>            | 145 |
| <b>3. Results and discussion .....</b>                  | 146 |
| <i>3.1. Characterization of catalysts .....</i>         | 146 |
| <i>3.2. Catalysis tests.....</i>                        | 152 |
| <i>Catalytic activity under IPA/N<sub>2</sub> .....</i> | 153 |
| <i>Catalytic activity under IPA/air .....</i>           | 156 |
| <i>3.3. Recyclability test .....</i>                    | 159 |
| <b>Conclusion .....</b>                                 | 160 |
| <b>Acknowledgements .....</b>                           | 161 |
| <b>References.....</b>                                  | 161 |
| <b>Conclusion générale.....</b>                         | 166 |

---

## **Introduction générale**

Les matériaux poreux sont bien présents dans notre vie quotidienne. Ils représentent en effet une grande classe de matériaux attractifs par leurs propriétés structurales et physico-chimiques particulières, intimement liées à la présence de pores. Lorsque la taille de ces pores atteint l'échelle nanométrique, on s'approche de dimensions moléculaires et les propriétés intrinsèques des matériaux poreux deviennent plus intéressantes, on parle donc de matériaux nanoporeux. La texture poreuse souvent représentée par le rapport surface/volume ainsi que par la surface spécifique confère à ces matériaux une réactivité accrue qui leur permet de s'adapter à différents environnements extérieurs. C'est pour cette raison que les matériaux poreux ne cessent actuellement de susciter un vif engouement dans plusieurs domaines scientifiques et technologiques. Les plus communément considérés sont les matériaux zéolithes, utilisés dans des applications diverses telles que le raffinage de pétrole, la pétrochimie, la catalyse et la purification de gaz, etc.....

Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèse ont été élaborées pour produire les matériaux poreux. La chimie douce est la plus utilisée pour la confection d'édifices texturés car elle met en œuvre une grande variété de précurseurs et de solvants dans des conditions de températures modérées. Cette procédure de synthèse a permis de donner naissance aux nombreux matériaux poreux à différentes architectures, complexes ou hiérarchiques avec une grande gamme de taille contrôlable. Selon leurs usages, on distingue les matériaux poreux sous la forme de films, membranes, monolithes, particules submicroniques ou de poudres, qui présentent des propriétés texturales singulières souvent associées à des caractéristiques physiques intrinsèques telles que les propriétés mécaniques et thermiques.

Les oxydes de silicium, communément nommés "silices" appartiennent à la classe des matériaux poreux inorganiques et présentent des propriétés physico-chimiques originales, peu fréquentes dans d'autres matériaux similaires. En effet, l'architecture structurale ; formée par différents arrangements de motifs de silice ; montre plusieurs avantages, entre autres l'inertie chimique, la stabilité thermique, la grande surface et la nature poreuse contrôlable. Ces avantages permettent aux matériaux siliceux d'être employés dans plusieurs domaines comme dans la catalyse, la biomédecine, la production des peintures et des caoutchoucs et dans les semi-conducteurs, etc..... La silice poreuse peut être élaborée par différentes méthodes notamment la réaction en phase vapeur, la technique sol-gel et la décomposition thermique. Cependant, le coût engendré par ces techniques de synthèse est souvent élevé ce qui limite parfois l'extension de leurs applications. Généralement, les alcoxysilanes (TEOS) ou le métasilicate de sodium sont les principales sources de silice et elles sont relativement

onéreuse et non seulement présentent une toxicité élevée mais leurs conditionnements sont délicates et consomment beaucoup d'énergie. C'est pourquoi qu'il est intéressant de développer d'autres méthodes alternatives qui doivent être économiquement viable et répondant aux exigences environnementales.

La production de la silice nanoporeuse à partir des ressources naturelles est une alternative prometteuse qui peut être réalisée à grande échelle. Elle consiste principalement en l'extraction de la silice sous forme amorphe et présentant des propriétés texturales et physico-chimiques exceptionnelles. La méthode adoptée est généralement peu coûteuse et à faible consommation d'énergie, ce qui bénéficiera à la fois aux aspects environnementaux et industriels de plus en plus recommandés par la communauté internationale. Les gisements minéraux naturels tels que les argiles, la pierre ponce et les schistes bitumineux sont des matières premières économiques ayant des quantités appréciables de silice, qui peuvent être transformées en silice amorphe, très réactives et pouvant servir dans plusieurs domaines scientifiques notamment dans le domaine de la santé et dans les nanotechnologies, comme les nanomatériaux de silice. En effet, l'utilisation de déchets agricoles et industriels tels que les cendres volantes, les cendres de balle de riz et la biomasse comme source de silice nanoporeuse a également fait l'objet de nombreuses investigations ces dernières années. Ces déchets ont montré une grande efficacité à produire de la silice en utilisant diverses techniques telles que la méthode d'extraction alcaline à basse température (précipitations chimiques), l'irradiation par micro-ondes ou la combustion contrôlée, la technique d'ultrason, ainsi que les techniques biologiques.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse est articulé autour de deux parties qui sont réparties en sept chapitres. La première partie est destinée aux rappels bibliographiques, qui peuvent être utiles pour la compréhension de la suite du travail. Elle est subdivisée en trois chapitres et décrit l'état de l'art sur la production des matériaux poreux, en particulier ceux à base de la silice et les enjeux qui peuvent représenter dans diverses applications scientifiques et technologiques. La deuxième partie est répartie en quatre chapitres, décrivant les résultats expérimentaux obtenus sur la production de la silice mésoporeuse amorphe à partir de la pierre ponce locale, les conditions d'optimisation de la synthèse et quelques applications catalytiques de la silice ainsi préparée.

Dans la première partie, le premier chapitre est consacré à une description succincte sur la roche de ponce contenant une quantité appréciable de la silice, son origine, ses propriétés physico-chimiques et ses principaux domaines d'applications.

Le deuxième chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur les matériaux poreux et leurs classifications. L'intérêt a particulièrement été porté aux matériaux mésoporeux à base de silice: son historique et ses différentes structures qui peuvent exister.

Le troisième chapitre décrit les différentes formes de la silice, naturelles et synthétiques. Il traite également la chimie de la surface des silices existantes ainsi que leurs principales applications potentielles.

Dans la deuxième partie qui relève des résultats expérimentaux trouvés au cours du présent travail, le quatrième chapitre est dédié au développement d'une nouvelle méthode simple et efficace pour la production de la silice amorphe à partir de la pierre ponce locale, abondamment disponible dans de nombreuses régions du Maroc.

Le cinquième chapitre est une extension de l'étude de la production de la silice, déjà entamée dans le chapitre précédent. L'objectif est d'optimiser la méthode de synthèse de la silice en utilisant une méthode statistique de plan d'expérience, appelée plan composite centré (PCC) combinée à une méthodologie de surface de réponse (MSR) afin d'examiner l'influence des paramètres de synthèse sur l'efficacité et le rendement de la production de la silice.

Le sixième chapitre regroupe les résultats de l'exploration du support de la silice mésoporeuse préparée précédemment afin d'élaborer une série de catalyseurs au Ni supportés pour la réaction de reformage à sec du méthane. L'objectif est d'évaluer la faisabilité du procédé qui semble être un moyen prometteur de générer de l'hydrogène en tant que source d'énergie propre et d'évaluer les performances de support de silice mésoporeuse sur la dispersion des nanoparticules de Ni et donc son effet catalytique vis-à-vis de la production d'hydrogène.

Le septième chapitre illustre les résultats du comportement catalytique d'une série de matériaux contenant de l'Ag supporté sur la silice mésoporeuse, produite à partir de la pierre ponce. La réaction catalytique mise à l'étude est la conversion en phase vapeur de l'alcool isopropylique (IPA). Elle est utilisée comme réaction test de caractérisation des propriétés acido-basiques et redox des catalyseurs élaborés. L'effet du support de silice sur la réactivité et la stabilité des nanoparticules d'argent est également examiné afin d'élucider son influence sur la dispersion de la phase active, en absence et en présence d'air.

Enfin nous terminons ces travaux de thèse par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus et nous proposons également des perspectives pour la suite de nos travaux.

---

**PREMIERE PARTIE:**

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **Chapitre I:**

# **Pierre ponce : Généralités et quelques propriétés physico- chimiques**

## **I.1. Description et formation**

### **I.1.1. Description de la roche de ponce**

La ponce ou pierre ponce est une roche volcanique de texture poreuse et de composition silicique. Son nom provient du mot latin pumex, qui signifie mousse. En fait, c'est une roche d'apparence rugueuse formée de microvésicules ou alvéoles de différentes tailles. Généralement, la roche se présente sous forme de blocs massifs ou de matériaux fragmentés non consolidés [1]. La ponce est un matériau géologique unique car sa porosité moyenne est de 85% et sa densité est de l'ordre de  $0.35$  à  $0.65 \text{ g/cm}^3$ , inférieure à celle de l'eau ce qui permet à celle-ci de flotter en sa présence [2]. La couleur de la roche dépend étroitement de sa composition chimique et de son origine [3]. Elle est généralement de couleur claire, quand elle renferme une haute teneur en silice et, moins de fer et de magnésium. Une couleur grise indique l'existence d'une quantité appréciable du fer sous forme d'oxydes. La **Fig. I-1** représente quelques aspects de la roche de ponce.



**Fig. I-1:** *Différents aspects de la roche de ponce*

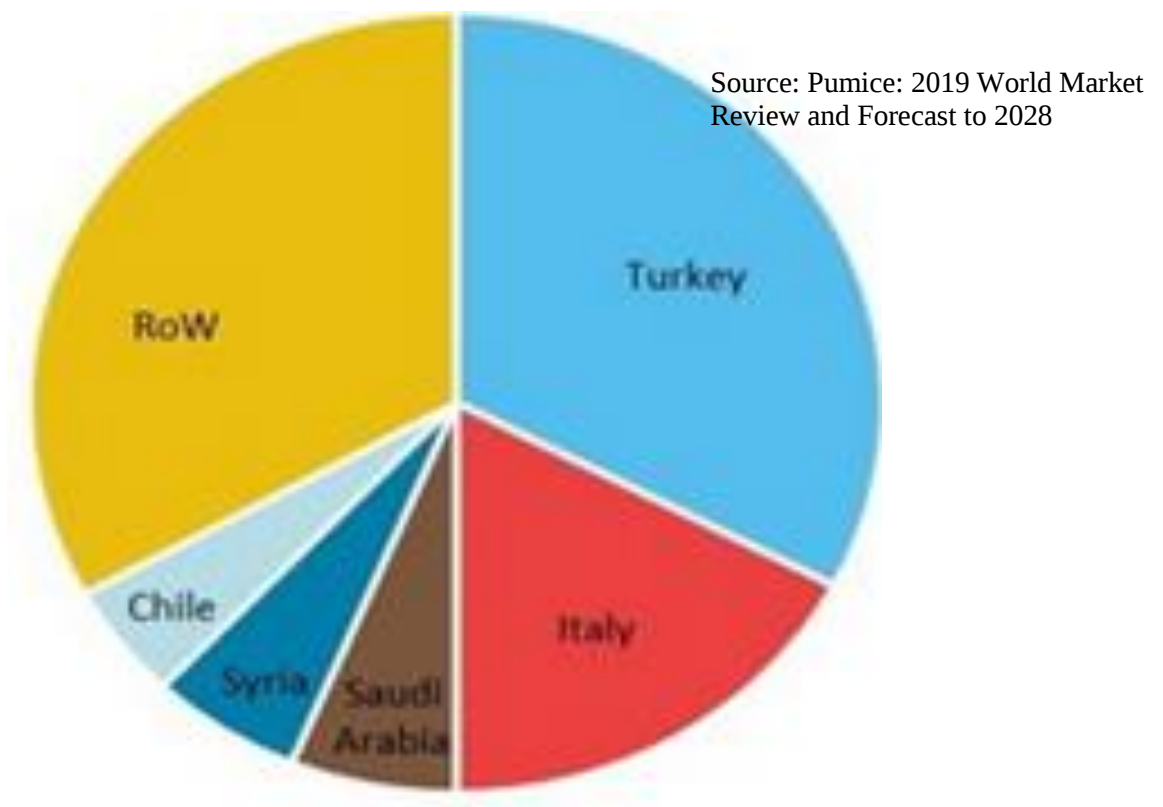
### **I.1.2. Origine et formation de la roche**

La pierre ponce est formée à partir d'éruptions volcaniques explosives à des températures entre  $500$  et  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . En profondeur, la roche mère en fusion incorpore de l'eau et d'autres gaz. Lorsque le magma émerge d'un événement, les gaz échappent suite à une chute de pression laissant une structure mousseuse remplie par des vésicules qui se refroidit rapidement conduisant ainsi à une matrice vitreuse poreuse. Le magma se transforme ensuite en silicate d'aluminium amorphe ou en pierre ponce [4, 5]. Il existe deux formes principales de vésicules. La plupart de pierres ponces renferment des microvésicules d'aspects tubulaires

pouvant conférer un tissu soyeux ou fibreux. L'allongement des microvésicules provient de l'accroissement ductile dans le conduit volcanique ou ; dans le cas de laves ponce ; au cours de l'écoulement. Les autres types de vésicules adoptent des formes sous-sphériques à sphériques et résultent d'une pression de vapeur élevée pendant l'éruption.

### I.1.3. Réserves et marché

La pierre ponce présente une distribution extrêmement large à la surface de la terre et couvre en fait tous les continents. Elle est trouvée fréquemment dans les fonds des océans. Les pays qui comptent d'importantes réserves de pierre ponce sont la Turquie, Italie, Grèce, Etats unis, Canada, Mexique, Arabie saoudite, Syrie et l'Iran. Des pays africains comme le Kenya, Tanzanie et l'Ethiopie ont également d'importants dépôts de pierre ponce. Les pays nord africains comme le Maroc et l'Algérie possèdent des gisements non négligeables de pierre ponce. Selon le dernier rapport publié en 2019 par "Merchant Research and Consulting Ltd" [6], l'Italie et la Turquie détiennent plus que la moitié de réserves mondiales de pierre ponce. La **Fig. I-2** représente la répartition schématique de la réserve mondiale de pierre ponce et le Tableau 1 illustre la production estimative de certains pays.

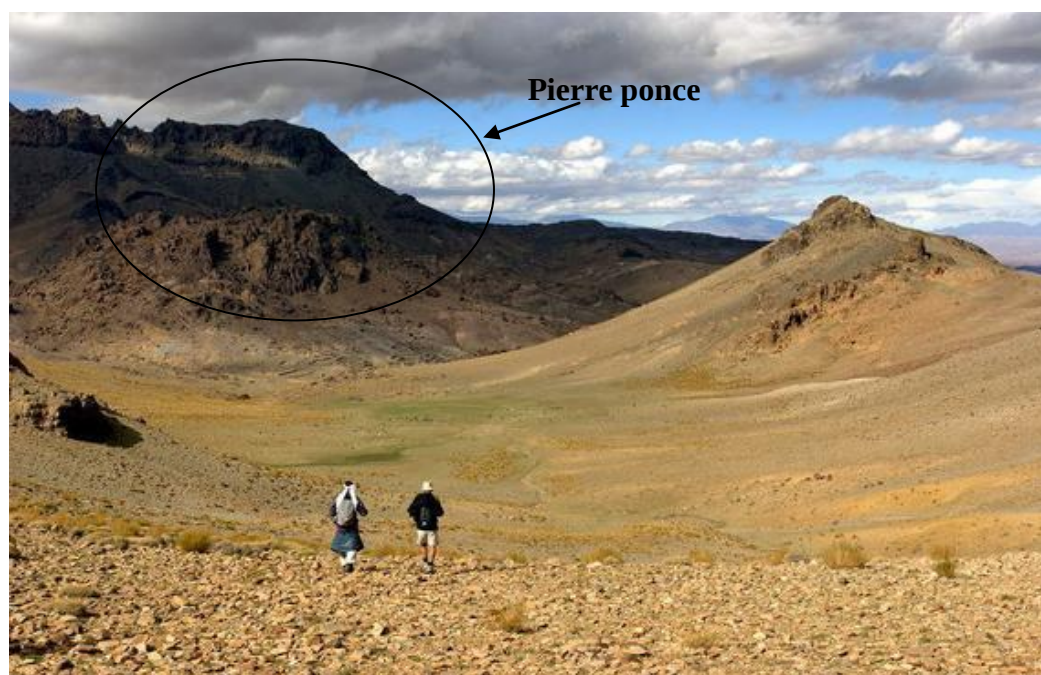


**Fig. I-2:** Répartition mondiale des réserves de pierre ponce [6]

**Tableau 1:** Production de pierre ponce dans certains pays ( $10^3$  tonnes)

|                          | Production/Pays |               |
|--------------------------|-----------------|---------------|
|                          | 2016            | 2017          |
| United States            | 374             | 380           |
| Algeria                  | 350             | 350           |
| Cameroon                 | 360             | 360           |
| Chile                    | 800             | 800           |
| Ecuador                  | 180             | 180           |
| Ethiopia                 | 600             | 600           |
| France                   | 280             | 280           |
| Greece                   | 870             | 870           |
| Guadeloop                | 200             | 200           |
| Italy                    | 4.000           | 4.000         |
| Saudi Arabia             | 480             | 480           |
| Spain                    | 200             | 200           |
| Suria                    | 260             | 260           |
| Turkey                   | 6.700           | 6.700         |
| Uganda                   | 740             | 740           |
| Other countries          | 710             | 710           |
| World total<br>(rounded) | <u>17.000</u>   | <u>17.000</u> |

Au Maroc, les principaux dépôts de pierre ponce se trouvent dans la région montagneuse du Moyen Atlas. Cette région est regorgée de roches volcaniques dont la pierre ponce (**Fig. I-3**). Cependant, l'estimation des réserves en pierre ponce au Maroc n'est pas encore établit.



**Fig. I-3:** Région montagneuse du Moyen Atlas

## **I.2. Minéralogie et propriétés physico-chimiques**

### **I.2.1. Constituants chimiques de la roche de ponce**

Les propriétés chimiques de la roche de ponce varient d'un gisement à l'autre et elles consistent essentiellement en silicates complexes constituées en grande partie de silice  $\text{SiO}_2$ , dans lesquels des oxydes de différents éléments se trouvent dissous. On trouve ainsi de l'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), titane ( $\text{TiO}_2$ ), fer ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), manganèse ( $\text{MnO}$ ), sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) et potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Dans la roche, c'est la quantité de silice et la présence ou non d'impuretés métalliques qui déterminent sa qualité et son usage. En effet, si la quantité de silice est grande, la dureté de la roche et sa résistance chimique augmentent. La couleur plus au moins foncée de la ponce indique qu'il y a présence du fer sous forme de magnétite ou d'autres oxydes à l'état libre et donc non directement lié aux silicates alors que la ponce claire renferme moins de fer, calcium et de magnésium [7]. Le Tableau 2 présente la composition chimique de la roche de ponce provenant de la vallée du Rif de la région d'Oromia, zone Est de Shewa à l'Ethiopie [8].

**Tableau 2:** *Composition chimique de la ponce d'Ethiopie [8]*

| <b>Composition chimique</b> | <b>Pourcentage massique</b> |
|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{SiO}_2$              | 64.92                       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$     | 10.82                       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$     | 4.62                        |
| $\text{CaO}$                | 5.74                        |
| $\text{K}_2\text{O}$        | 4.26                        |
| $\text{Na}_2\text{O}$       | 4.92                        |
| $\text{MgO}$                | 0.92                        |
| $\text{MnO}$                | 0.20                        |
| $\text{P}_2\text{O}_5$      | 0.14                        |
| $\text{TiO}_2$              | 0.15                        |
| L.O.I.                      | 3.67                        |

### **I.2.2. Propriétés physico-chimiques de la roche de ponce**

En solution aqueuse, le pH de la poudre de ponce est généralement neutre et donc sa surface est pratiquement non chargée. Cependant, la valeur du pH peut légèrement varier selon la composition de la ponce, c'est-à-dire les oxydes qu'elle contient. La ponce peut alors fixer une variété de substances organiques et inorganiques à sa surface [9, 10]. Des traitements acido-basiques adéquats peuvent améliorer l'activité chimique superficielle de la ponce [11]. De même la capacité d'échange cationique de la majorité de ponces testées est faible et ne dépasse pas 1 meq.100/g. Le Tableau 3 illustre les principales propriétés de

surface de la ponce de la vallée du Rif de la région d'Oromia, zone Est de Shewa à l'Éthiopie [8].

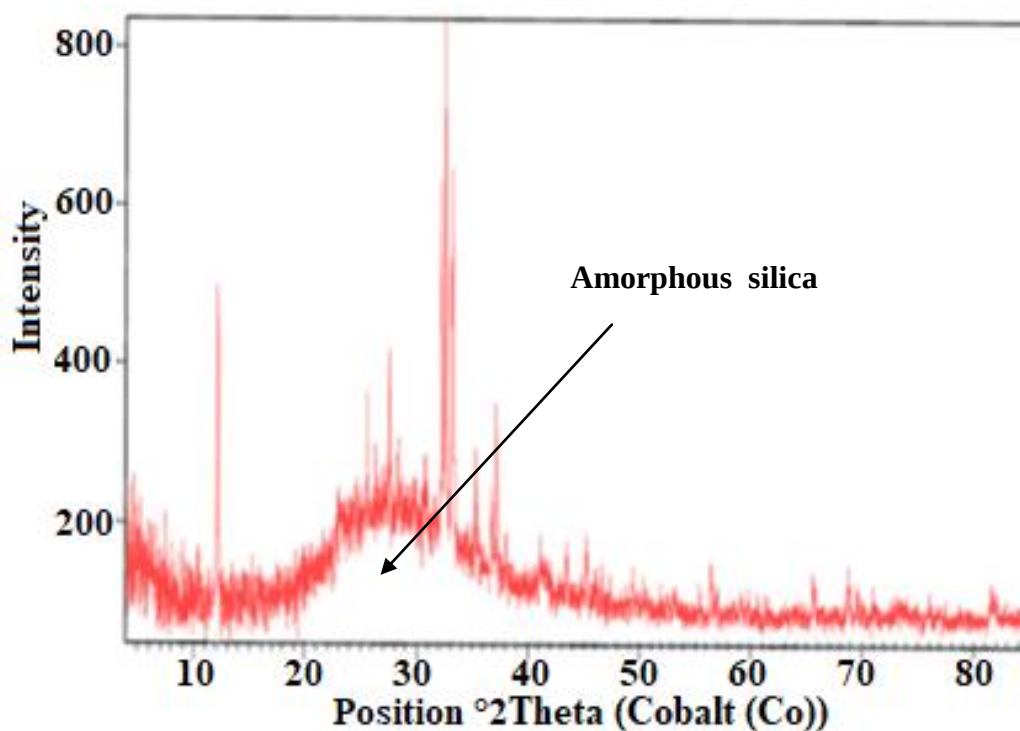
**Tableau 3:** Principaux caractéristiques texturales de la pierre ponce d'Éthiopie [8]

|                                                 |      |
|-------------------------------------------------|------|
| pH                                              | 7.53 |
| Densité de particules (g/cm <sup>3</sup> )      | 2.33 |
| Porosité (%)                                    | 73   |
| Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)      | 3.5  |
| Capacité d'échange cationique (CEC) (meq.100/g) | 0.84 |

D'autres paramètres physiques tels que la dureté, la taille des grains et la résistance mécanique permettent d'identifier et caractériser la roche de ponce. Ces paramètres sont essentiels pour déterminer sa texture et ainsi son application.

### I.2.3. Caractérisation structurale de la roche de ponce

La ponce n'a pas de structure cristalline propre. C'est un verre volcanique associé à quelques minéraux cristallins, dépendant de l'origine et la nature du gisement, comme le clinopyroxène, la forstérite et d'autres composantes en faibles quantités comme l'apatite et les argiles etc. [12]. Les **Fig. I-4** et **Fig. I-5** montrent un diagramme RX et un spectre IR de la poudre de ponce provenant du district de Tikmeh Dash de l'Azerbaïdjan oriental (Iran), respectivement [13].



**Fig. I-4:** Diagramme RX de la poudre de ponce [13]

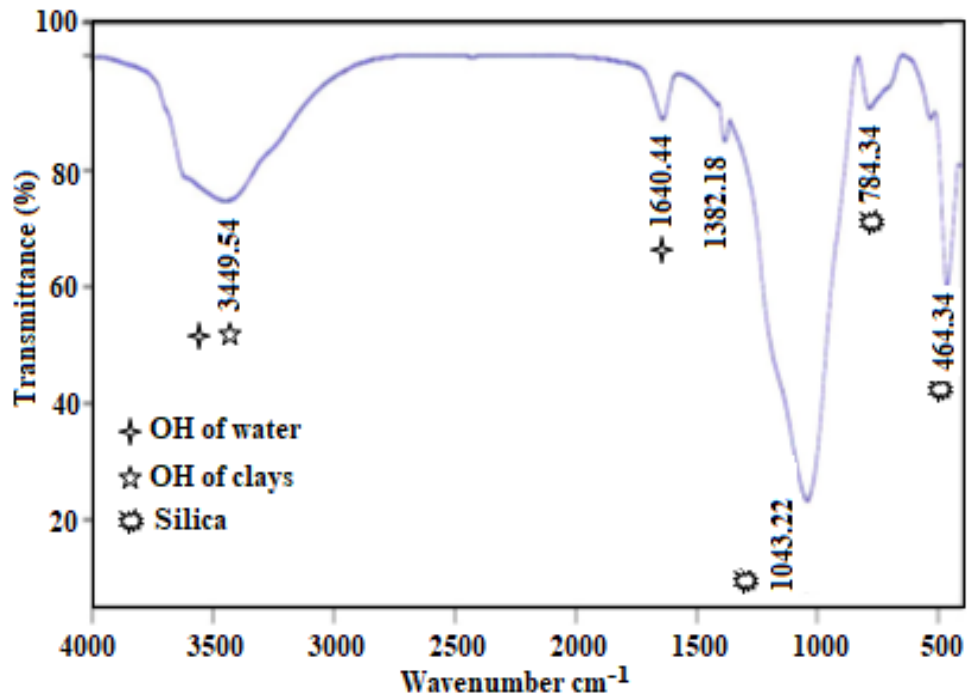


Fig. I-5: Spectre IR de la poudre de ponce [13]

#### I.2.4. Caractéristiques texturales de la ponce

La pierre ponce présente une texture poreuse caractérisée par une multitude de cavités de formes irrégulières, ovale ou fibreuse. Ces cavités sont soit fermées ou ouvertes avec des diamètres allant de 0.5  $\mu\text{m}$  à 2 mm. Elles ont la particularité d'être déconnectées les uns des autres [14]. La Fig. 6 montre un micrographe MEB d'un échantillon de ponce originaire de la région de Tatvan en Turquie [15].

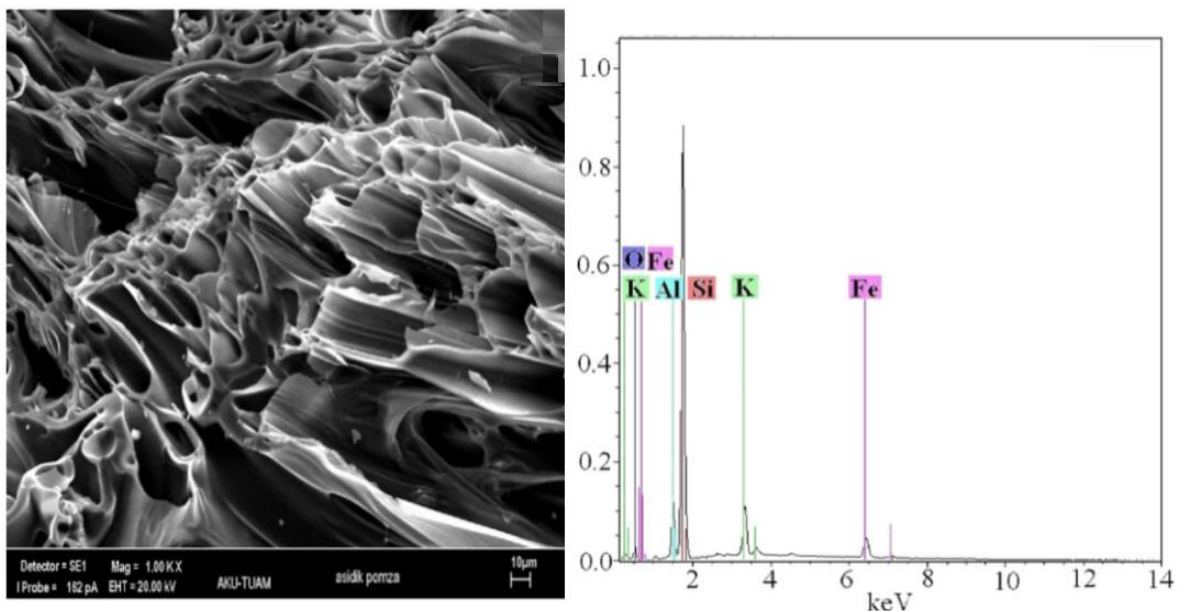
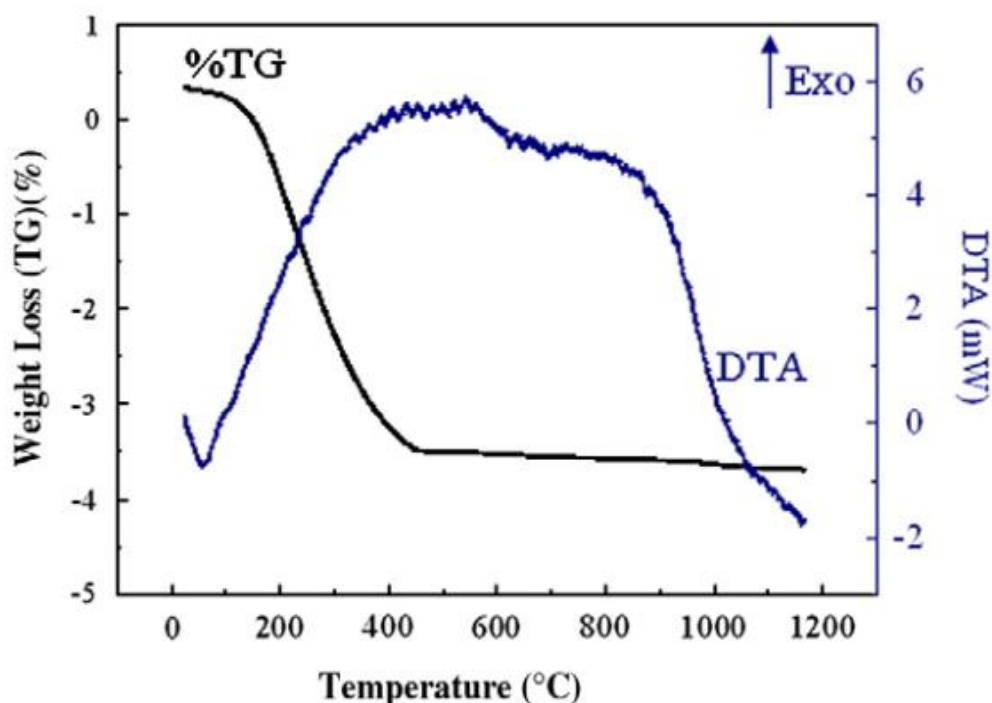


Fig. I-6: Microscope électronique à balayage (MEB-EDX) de la roche de ponce [15]

### I.2.5. Analyse thermique d'un échantillon de ponce

La **Fig. I-7** montre le comportement thermique sous atmosphère d'azote de la poudre de ponce provenant de la région de Tatvan (Turquie) [15]. A des températures inférieures à 400 °C, l'échantillon de ponce présente une perte de masse estimée à 3.5%. Généralement, cette perte de masse est observée dans la plupart des roches de ponce [16]. Elle est attribuée au départ de l'humidité présente à la surface de l'échantillon et aux oxydes associés contenant de l'eau physisorbée. Parallèlement, la courbe ATD montre une dérive significative de la ligne de base au-delà de 900 °C. A cette température, la ponce devient mole et fond complètement aux alentours de 1200 °C. La roche de ponce présente ainsi une résistance thermique et peut conserver ses propriétés physico-chimiques dans une grande plage de température.



**Fig. I-7 :** *Courbes thermiques d'un échantillon de ponce de la Turquie [15]*

### I.3. Applications

En raison de ses propriétés physico-chimiques particulières, la pierre ponce est de grande utilité dans de nombreux processus et produits industriels. La nature friable de la pierre ponce est l'une de ses caractéristiques les plus importantes. Elle peut être facilement broyée et raffinée sans perdre de sa qualité. La pierre ponce est un matériau abrasif, absorbant, non compactant et léger. De nos jours, la poudre de ponce rentre dans la composition de plusieurs produits, d'hygiène et de beauté. L'utilisation de la roche de ponce dépend étroitement de sa qualité et de sa composition chimique. C'est une composante qui est

retrouvée dans plusieurs domaines d'activités tels que la santé, l'environnement, l'agriculture, le bâtiment, etc. Le secteur de bâtiment demeure le grand consommateur de pierre ponce avec, près des trois quarts de la production annuelle est utilisée dans la fabrication des matériaux de construction légers, tels que les blocs de béton et le béton.

#### **I.3.1. Domaine de santé et hygiène**

La pierre ponce est largement utilisée pour le bien-être du corps humain. C'est un abrasif doux que l'on retrouve dans les produits de nettoyage tant pour un usage personnel que pour un usage domestique puisqu'elle ne présente aucun danger [17]. Dans le commerce, la roche de ponce est meulée de diverses façons et est procurée pour l'exfoliation et gommage du corps [18]. En médecine, la roche de ponce est utilisée comme agent abrasif depuis plus de deux milles ans. Ainsi la médecine traditionnelle chinoise a introduit la poudre de ponce pour préparer des décoctions de thé en association avec une gamme d'herbes à usage pharmaceutique. Ce mélange a été utilisé pour le traitement du cancer de la vésicule biliaire, des troubles urinaires quelques maladies respiratoires et troubles d'anxiété [19]. La ponce est également utilisée dans des préparations servant de dentifrices, de nettoyeurs pour les ulcères notamment de la peau et de la cornée, d'agents cicatrisants pour accélérer les plaies à guérir, comme ingrédient actif dans les pommades oculaires et les poudres additifs dans les farines alimentaires [19].

#### **I.3.2. Industrie horticole**

La pierre ponce est réputée pour sa capacité à conditionner les milieux de culture en procurant des propriétés critiques au sol, telles que le drainage amélioré et la capacité à retenir à la fois l'eau et l'air, en raison de sa grande porosité [20, 21]. Elle est utilisée pour la remise en état des sols de terrains de golf et de sport et les jardins. Puisqu'elle est légère, elle est également performante dans les milieux de culture pour des applications hydroponiques [22]. Dans l'industrie agrochimique, la ponce joue un rôle déterminant comme support chimique pour répandre et enrober les semences puis comme amendement du sol fonctionnel [20].

#### **I.3.3. Industrie de construction et bâtiment**

La plus grande utilisation de la roche de ponce demeure en la production du béton et des matériaux de construction [23, 24]. A l'époque, les romains ont mélangé la pouzzolane, qui est une forme de roche de ponce finement broyée avec de la chaux pour obtenir un béton léger et lisse. La confection de béton avec la poudre de la roche de ponce permet de réduire le poids des blocs fabriqués et donc réduire les exigences en acier de construction et de fondation. A présent, la formulation de béton moderne pour les ouvrages de construction est

composée de ciment Portland, d'agréats de pierre ponce, de sable de ponce et d'eau. Elle vient remplacer le béton conventionnel (sable et gravier), en raison de ses avantages et de son coût moins élevé. D'autre part, la conductivité thermique du béton fabriqué à partir de pierre ponce réduit significativement les pertes thermiques, due à la porosité élevée de la roche [25]. En effet, la valeur de la résistance thermique de béton en pierre ponce est 4 fois supérieure à celle de béton conventionnel. Il en résulte alors une diminution du transfert de chaleur et la réduction du processus de condensation, souvent observé sur les murs et les plafonds.

La résistance mécanique du béton de pierre ponce est également comparable à celle de béton conventionnel [26]. La force de béton en pierre ponce ainsi que sa légèreté en font un matériau inédit et durable dans l'industrie de construction moderne.

#### **I.3.4. Domaine d'assainissement et d'épuration d'eau**

La pierre ponce est bien connue pour ses propriétés adsorption et de filtration, due à sa faible densité et sa grande porosité, qui en font un produit idéal pour les applications et les procédés de traitements [27, 28]. Elle est utilisée comme agent filtrant dans le traitement des effluents liquides municipaux et industriels [29] et pour la réduction des métaux lourds et les ions phosphates dans les eaux de décharge [30-33]. Ses caractéristiques structurales fournissent un grand nombre de sites de fixation pour la croissance microbienne. Cela permet d'utiliser la pierre ponce comme moyen de biofiltration efficace dans les systèmes de traitement des eaux [34]. L'utilisation de la pierre ponce pour éliminer les agents pathogènes des eaux d'irrigation à faible coût a été démontrée et constitue une procédure bien connue en horticulture [35]. Également, la ponce modifiée au bromure d'hexadécyltriméthyl-ammonium (CTAB) a été utilisée pour l'élimination des pesticides dans les eaux [36].

Plusieurs recherches ont montré que la pierre ponce est efficace pour l'épuration de l'eau potable, meilleure que le sable, les argiles ou autres moyens de filtration. Elle permet de réduire d'une manière significative les toxines cyanobactériennes et d'autres impuretés présentes dans les eaux potables encrassées [37, 38].

#### **1.3.5. Domaine de la catalyse**

La roche de ponce est largement utilisée comme support potentiel d'espèces actives ou comme catalyseur dans de nombreuses réactions en phase hétérogène [39, 40]. En effet, A. Brito et coll. [41] ont montré que la poudre de ponce modifiée par l'acide HCl (6M) ; dans la conversion catalytique du gaz de sulfure d'hydrogène  $H_2S$  en S (Procédé Claus) ; présente une activité comparable à celle obtenue sur le catalyseur industriel. De même, G. Neri et coll. [42] ont étudié la ponce supportée par le Pt et Pt-Sn dans l'hydrogénation sélective des aldéhydes

insaturés. Ils ont montré que la réduction de la fonction aldéhyde ( $C=O$ ) est meilleure que dans les catalyseurs correspondants supportés sur la silice. D'autre part, F. Deganello et coll. [43] ont testé le bimétallique Pd-Cu supporté sur la ponce dans l'hydrogénation catalytique des ions nitrates et nitrites en solution à la température 20 °C. Ils ont observé que la ponce a un effet promoteur sur la réaction par comparaison avec la silice. A. Alveret et A. Kiliç [44] ont étudié l'ozonation catalytique par la pierre ponce revêtue de fer pour la dégradation des matières organiques naturelles. Ils ont observé que Fe/ponce a considérablement amélioré l'efficacité d'élimination des matières organiques naturelles dans l'eau, en raison de l'effet synergique des processus hybrides par rapport à l'ozonation classique et à l'adsorption.

### **I.3.6. Autres applications**

Plusieurs autres applications de la pierre ponce ont été citées dans la littérature. On peut rappeler brièvement quelques-unes dans ce qui suit :

- Agent de démoulage: La poudre de la pierre ponce permet d'empêcher un certain nombre de matériaux tels que le plastique ou le caoutchouc à se lier et à se coller à l'intérieur de la paroi d'un moule.
- Agent de polissage: La poudre de la pierre ponce est utilisée comme agent de polissage, en particulier dans les applications les plus douces telles que le verre de télévision, les cartes de circuits informatiques. Dans l'industrie textile, elle est utilisée pour polir, user et vieillir les jeans délavés et aussi le tannage des peaux en cuir.
- Matériau absorbant: La pierre ponce est considérée comme une éponge minérale. Elle est inerte, stable, légère et beaucoup plus efficace que la sciure de bois, les composés argileux et les textiles. Le facteur d'absorption de la pierre ponce traitée est très grand et elle a l'aptitude à retenir les huiles et également les déversements de produits chimiques et de pétrole.
- Aditif de peinture: La poudre fine de la pierre ponce est largement employée dans l'industrie des peintures et des revêtements en tant qu'alternative aux charges traditionnelles telles que la syénite de néphéline, le carbonate de calcium et la silice. La faible densité et la morphologie particulière unique de la pierre ponce vitrée confèrent de nombreuses propriétés souhaitables à la formulation des peintures, entre autres, les peintures décoratives, tout en offrant un excellent contrôle de la brillance et une durabilité. La pierre ponce utilisée comme enduit pour les peintures possède également d'excellentes propriétés de résistance au frottement, au polissage et aux taches.

## **Chapitre II:**

# **Matériaux poreux: Description de structures et classification**

## **II.1. Les matériaux poreux**

Un matériau est toute substance d'origine naturelle ou synthétique entrant dans la confection d'objets pour en servir dans diverses activités humaines. Certains matériaux sont distingués par leurs propriétés physico-chimiques particulières qui permettent des usages spécifiques, tels que les matériaux poreux. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface et les différentes matières premières qui sont à leurs bases, constituent les facteurs importants qui font la différence entre un matériau et un autre. Le progrès technologique et scientifique que connaît le monde actuel ont permis le développement de nouveaux processus quant à la conception des matériaux, tout en améliorant leurs propriétés afin de remplir de nouvelles fonctions de plus en plus exigées. A cet égard, les matériaux poreux ne cessent d'attirer l'attention en raison de leurs architectures et de leurs diverses propriétés de surface qui en font des matériaux de grands potentiels dans des domaines technologiques avancés.

### **II.1.1. Généralités sur les matériaux poreux**

["Nous façonnons l'argile dans un pot, mais c'est le vide à l'intérieur qui détient tout ce que nous voulons." Lao Tzu.](#)

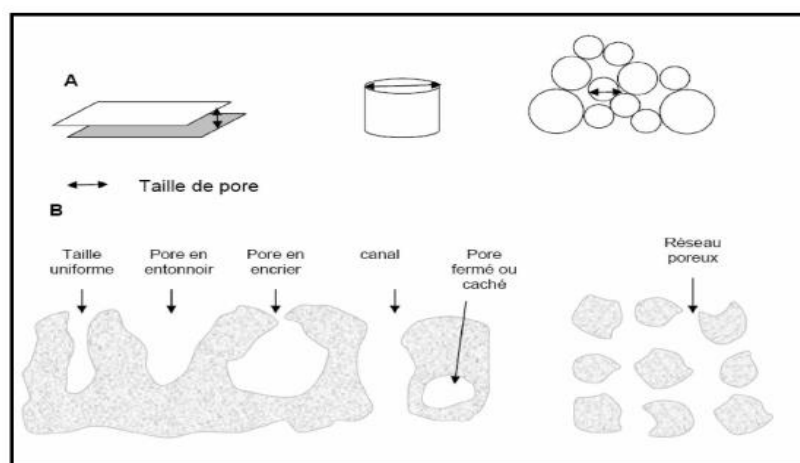
Cet ancien proverbe chinois résume en quelques mots la cible de la science sur les systèmes poreux, c'est-à-dire, créer des matériaux avec des espaces vides à l'intérieur pour ensuite en utiliser. Toute sorte de matériaux ayant des cavités ordonnées ou désordonnées sont appelés matériaux poreux. Parmi les exemples de matériaux poreux, on trouve les murs secs, le bois, le béton, la gunite, le caoutchouc, certains plastiques, les nanoparticules de silice et les nanoparticules de carbone, pour ne citer que d'autres [45].

Les matériaux poreux sont bien connus depuis longtemps car ils présentent un grand intérêt scientifique et technologique en raison de leur capacité à interagir avec les atomes, les ions et les molécules, non seulement à leur surface mais dans tout le matériau. Ces matériaux sont utilisés pour différentes applications, dans le domaine d'épuration et d'assainissement des effluents liquides, dans l'industrie médicale et pharmaceutique et dans les nouvelles technologies [46, 47]. Au cours de la recherche et de développement de nouveaux systèmes poreux, un meilleur contrôle de la taille des pores et une structure bien organisée sont nécessaires pour améliorer leurs propriétés de base. Si le diamètre des pores a des dimensions nanométriques, on peut parler de matériaux nanoporeux. Ces matériaux présentent des propriétés uniques en surface et également structurales, fortement préconisées dans la technologie moderne [48].

### II.1.2. Porosité et différents types de pores

Pour faire une première et rapide distinction entre différents systèmes poreux, il est nécessaire de tenir compte des paramètres de porosité, tels que le rapport entre le volume des pores et le volume total du matériau. En général, les matériaux poreux ont une porosité comprise entre 0.2 et 0.95 [49]. Les pores sont classés en deux types distincts. Il y a les pores fermés et les pores ouverts. Les pores fermés sont des espaces vides disposés en désordre dans tout le matériau et qui sont isolés de l'extérieur. Ils sont utiles dans l'isolation acoustique et thermique, ou comme matériaux légers pour l'industrie de bâtiment [50]. Les pores ouverts sont liés à la surface du matériau et ils sont utilisés pour la séparation, la catalyse et la détection de gaz [46].

La morphologie des pores est variable et peut être représentée par trois modèles géométriques différents (**Fig. II-1 A**): Les cylindres (pour les alumines), les fentes (pour les charbons actifs) et les espaces inter solide (pour la silice). Ces modèles correspondent à des formes géométriques parfaites (taille et longueur uniforme) et ne prennent pas en compte des irrégularités naturelles des pores. De manière générale, les pores sont le plus communément en forme d'encrier, où l'ouverture du pore est plus étroite que son corps ou en forme d'entonnoir avec l'ouverture du pore est plus large que le corps (**Fig. II-1 B**).



**Fig. II-1:** Les trois modèles géométriques des pores (A) et les différents types de pores (B) [51]

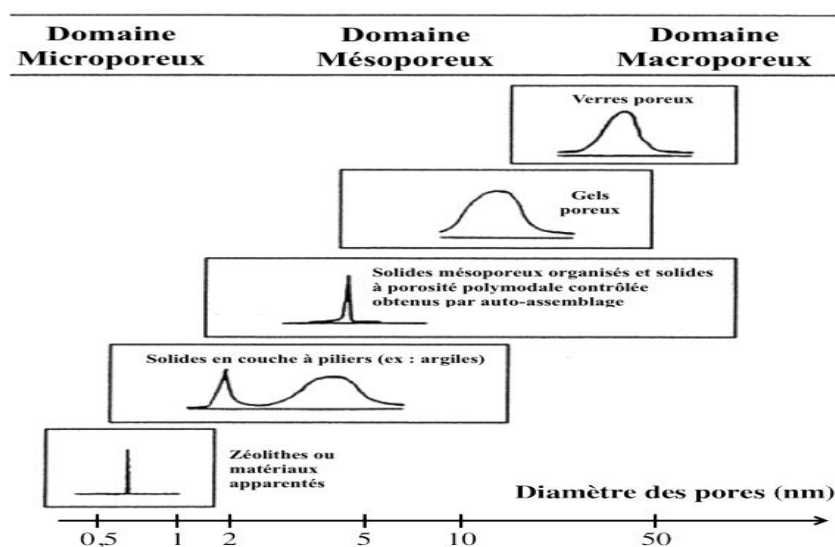
### II.1.3. Classification des matériaux nanoporeux

Il existe une grande variété de matériaux nanoporeux avec différentes et nombreuses propriétés de structure et de composition. Pour classer ces systèmes en groupes généraux, on peut distinguer la dimension du diamètre des pores, le type et la structure des pores, la nature du matériau qui forme les parois des pores ou leurs aspects macrométriques.

Les propriétés uniques de ces matériaux nanoporeux résident sur le fait qu'ils ont spécifiquement un rapport surface sur volume très grand, avec une surface spécifique élevée, une grande porosité et une structure de pores uniforme très ordonnée. Ils ont également une composition de surface très polyvalente et riche chimiquement qui les rendent très prometteurs pour des applications fonctionnelles [52]. De nombreux matériaux nanoporeux inorganiques sont constitués d'oxydes. Ils sont souvent non toxiques, inertes chimiquement et relativement stables thermiquement ; bien que dans certaines applications ; les exigences de stabilité thermique sont très strictes [53].

### II.1.3.1. Classification par dimensions des pores

Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [54], la taille des pores de matériaux poreux est catégorisée de telle manière que les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de 2 à 50 nm et des macropores de plus de 50 nm. Cependant, cette classification exclue les objets dits à l'échelle nanométrique. En effet, les matériaux nanoporeux sont un sous-ensemble de matériaux poreux, ayant généralement de grandes porosités (supérieures à 0,4) et des diamètres de pores compris entre 1 et 100 nm. Dans le domaine des matériaux poreux à fonctions chimiques, il vaut mieux utiliser le terme "nanoporeux" pour désigner systématiquement cette classe de matériaux poreux ayant des diamètres compris entre 1 et 100 nm. Pour la plupart des applications fonctionnelles, la taille des pores ne dépasse généralement pas 100 nm. Il est à noter que les matériaux nanoporeux englobent en fait certains matériaux microporeux et les matériaux mésoporeux. La **Fig. II-2** présente les trois catégories des matériaux poreux avec leurs distributions en taille de pores.



**Fig. II-2:** Représentation schématique de la classification IUPAC des solides poreux en fonction du diamètre des pores [55]

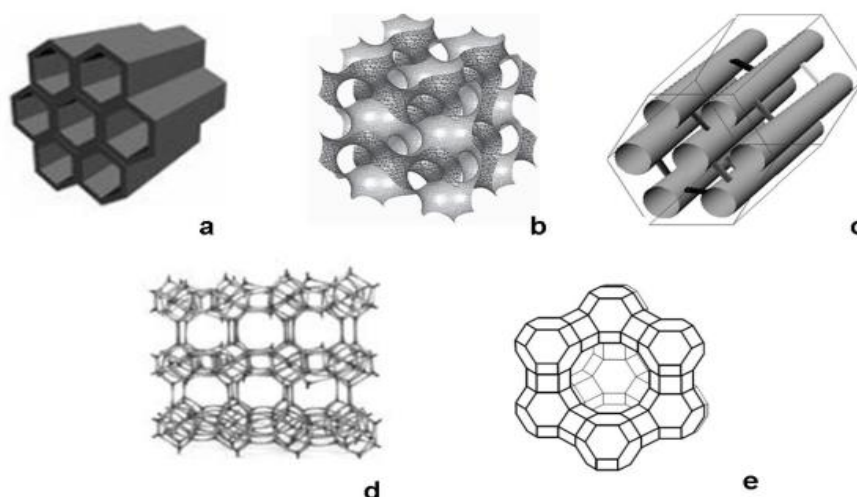
- **Matériaux microporeux ( $d_p < 2$  nm):** Ces matériaux ont des pores très étroits, ils peuvent accueillir seulement de petites molécules, tel que des gaz ou des molécules linéaires. Ils montrent généralement une cinétique de diffusion lente et des propriétés d'interaction élevées et par ailleurs sont utilisés en tant que systèmes de purification de gaz, des membranes de filtration ou des matériaux de stockage de gaz. Les principaux représentants de ce type de matériaux microporeux sont les zéolithes à base de silice et d'aluminium [56, 57], certains composés inorganiques tels que les oxydes [58] et les aluminophosphates [59].
- **Matériaux mésoporeux ( $2 < d_p < 50$  nm):** Ces matériaux possèdent des pores assez grand pour accueillir de grosses molécules, par exemple des systèmes aromatiques ou de grands monomères polymériques. La cinétique de diffusion des molécules incorporées est souvent due à la capillarité, ou à une interaction initiale avec les parois des pores suivie par un remplissage des pores. Ces systèmes peuvent être utilisés comme nano-réacteurs pour des systèmes de polymérisation ou d'adsorption de liquides ou de vapeurs [60]. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, de carbone, des polymères et bien entendu des silices amorphes.
- **Matériaux macroporeux ( $d_p > 50$  nm):** Les pores de ce type de matériaux pourraient accueillir de très grosses molécules, les interactions avec les parois des pores sont souvent secondaires par rapport aux interactions avec d'autres molécules, globalement dans le cas de très petites molécules invitées. Ces matériaux sont principalement utilisés comme matrices pour stocker des espèces fonctionnelles, comme échafaudages pour greffer des groupes fonctionnels, comme des centres catalytiques et comme matériaux de détection grâce à la diffusion rapide d'espèces chimiques dans le système de pores [61]. Cette classe de matériaux peut également inclure la silice poreuse, verres, gels, etc. Ces derniers peuvent être utilisés en tant qu'adsorbants ou catalyseurs mais leurs utilisations sont limitée en raison de leurs faibles surfaces spécifiques et de la taille large et désordonnée des pores [62, 63].

Le diamètre des pores peut être déterminé de différentes manières. Il y a la méthode directe qui consiste à utiliser un porosimètre à mercure, sous pression contrôlée pour estimer le volume poreux total. Dans le cas des poudres, cette technique peut également déterminer le diamètre moyen des pores ainsi que la taille moyenne des particules. Cependant, cette méthode ne s'applique pas aux échantillons ayant une faible résistance mécanique en raison des grandes pressions appliquées. Les méthodes indirectes constituent une alternative

judicieuse pour mesurer le diamètre des pores de n'importe quelle substance solide. Elles sont fondées sur des modèles mathématiques, appliqués sur les courbes expérimentales des isothermes d'adsorption d'azote. Ces modèles, tels que l'équation de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ou de Dubinin-Radushkevich, permettent d'estimer le diamètre des pores en analysant les courbes des isothermes d'adsorption ainsi obtenues [64].

### II.1.3.2. Classification par dimensionnalité

Dans les matériaux nanoporeux, les pores n'ont pas nécessairement la forme sphérique. Les espaces vides pourraient être structurés en cages isolées, dans des canaux parallèles, dans des structures tridimensionnelles complexes et autres, comme cela est représenté à la **Fig. II-3**:



**Fig. II-3:** Exemples de structures poreuses: Linéaires, canaux parallèles (a), pores interconnectés tridimensionnels (b), canaux avec interconnexions secondaires (c), cages tridimensionnelles (d) et systèmes à cage unique (e) [65, 66]

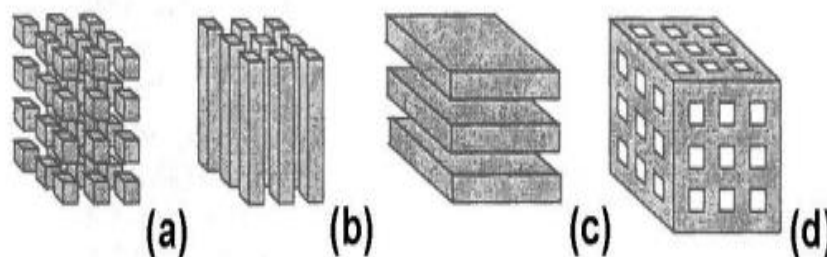
Il en résulte que toutes les dimensions des pores ne doivent pas être à l'échelle nanométrique. Par exemple, en considérant les matériaux à canaux cylindriques, la longueur d'un seul canal pourrait être de quelques microns, supérieure à la plage nanométrique. Dans l'espace, nous pouvons classer chaque système poreux par le nombre de dimensions qui ne sont pas dans la plage nanométrique, comme suit :

- Systèmes à 0 dimensions: Dans ces matériaux, les pores ont les trois dimensions dans la plage nanométrique, ils ont souvent des formes sphériques et ils sont directement connectés avec l'environnement externe. Ils sont généralement utilisés pour stocker des molécules simples, qui peuvent être stabilisées à l'intérieur des cavités par des

interactions tridimensionnelles avec les parois. Un exemple de ce type de matériaux est les zéolithes [67].

- **Systèmes à 1 dimension:** Ces matériaux sont formés par des canaux parallèles de longueur micrométrique, souvent organisés selon des motifs réguliers (tels que des hexagones). Les chaînes peuvent être droites ou courbées, isolées ou en communication, mais elles conservent généralement le même motif sur tout le matériau. Les matériaux à nanocanaux pourraient être utilisés comme nanoréacteurs, comme membranes de diffusion pour la purification ou pour le stockage des gaz. Un exemple de ce type de système est constitué par les matériaux auto-assemblés organiques poreux tels que les dipeptides ou les structures de silice telles que le MCM-41 (MCM : Mobil Cristalline Materials) [68].
- **Systèmes à deux dimensions:** Les matériaux poreux se présentent avec deux dimensions sur la plage nanométrique. Ces matériaux sont constitués de grandes lamelles d'épaisseurs nanométriques, souvent séparées par des piliers pour éviter l'effondrement de la structure. Les principales applications de ces matériaux sont l'intercalation en présence d'autres matériaux, comme les ions dans les appareils électriques, ou la fissuration de molécules. Les matériaux typiques appartenant à ce groupe sont les argiles nanostructurées [69].
- **Systèmes tridimensionnels:** Les matériaux appartenant à ce groupe sont constitués de structures complexes de canaux et/ou de cages interconnectés pour créer une structure tridimensionnelle. Ils sont principalement utilisés comme systèmes de stockage ou comme échafaudages pour obtenir des matériaux poreux en métal ou en carbone par effet de réplique négatif. Des exemples de ce groupe sont de nombreuses structures tridimensionnelles en silicium ou en oxydes métalliques [70].

La **Fig. II-4** représente un schéma illustratif des différentes dimensions observées dans les matériaux poreux.



**Fig. II-4:** Schéma illustratif des systèmes de différentes dimensions: 0-dimension (a), 1-dimension (b), 2-dimensions (c), 3-dimensions (d) [71]

Le nombre de dimensions nanométriques a une influence directe sur les propriétés des matériaux en raison de la géométrie du système. En effet, les matériaux ayant seulement une ou deux dimensions nanométriques sont anisotropes et les propriétés mécaniques de transport et de réactivité sont différentes dans les trois directions spatiales. Des systèmes à faible dimension sont le plus souvent utilisés pour leur anisotropie [65]. Par exemple, les systèmes monodimensionnels pourraient être utilisés comme tubes ou câbles pour le transport moléculaire, alors que les structures bidimensionnelles sont des systèmes réputés pour leurs potentiels d'intercalation ionique ou moléculaire [72].

#### II.1.3.3. Classification par composition chimique

Les matériaux nanoporeux possèdent une nature chimique très différente. Dans la littérature, plusieurs exemples sont rapportés: le cas des métaux nanoporeux, de matières organiques, de polymères, de carbone et autres. Une classification de ces systèmes en fonction de la nature chimique des parois des pores est parfois délicate en raison de la grande variété de matériaux constitutifs, mais elle pourrait renseigner sur les propriétés chimiques et mécaniques de l'échantillon. Les matériaux nanoporeux peuvent être généralement classés en systèmes poreux organiques, inorganiques et hybrides [66].

Les systèmes organiques sont souvent des agrégats de molécules stabilisées par des liaisons hydrogènes ou des interactions de Van der Waals pour former une structure régulière avec des espaces vides à l'intérieur. Ils sont utilisés pour leurs interactions spécifiques avec d'autres molécules organiques et leurs résistances mécanique et thermique sont généralement faibles.

Les structures nanoporeuses inorganiques sont caractérisées par un grand nombre de liaisons covalentes et elles sont chimiquement et thermiquement très stables. Ces structures ne montrent pas d'interactions spécifiques avec un type particulier de molécules et elles sont généralement utilisées pour leurs grandes propriétés mécaniques qui en font de bonnes matrices de support.

Enfin, les matériaux hybrides sont à la fois chimiquement et thermiquement stables en tant que systèmes inorganiques, mais avec la possibilité d'utiliser une grande variété de groupes organiques fonctionnels comme centres de réaction ou dispositifs d'adsorption.

#### II.1.3.4. Classification par aspect macrométrique

Les systèmes nanoporeux pourraient être obtenus dans une variété de formes macrométriques, telles que les poudres, les films minces, les monolithes ou les petites

particules [66]. Les propriétés des systèmes nanoporeux sont influencées par cet aspect ainsi que par la nanostructure qu'ils possèdent. Les monolithes, par exemple, possèdent des propriétés mécaniques très élevées, mais l'adsorption est limitée par le nombre de pores ouverts à la surface par rapport au volume total des pores. D'autre part, les poudres présentant un grand nombre d'ouvertures montrent généralement un phénomène d'adsorption rapide, mais leurs propriétés mécaniques sont influencées par la petite taille des grains. L'aspect macrométrique est très important pour l'intégration de systèmes poreux dans des dispositifs fonctionnels. Les films minces, par exemple, conviennent aux capteurs et aux actionneurs tandis que les petites particules peuvent être bien conditionnées dans des colonnes chromatographiques.

## **II.2. Les matériaux mésoporeux à base de silice**

Les matériaux mésoporeux peuvent être divisés en deux catégories. Il y a les matériaux mésoporeux à base de silice et les matériaux mésoporeux non siliceux et leurs structures peuvent être ordonnées ou désordonnées.

Les matériaux mésoporeux à base de silice sont soit des silicates purs ou des silicates modifiés par des métaux ou molécules organiques. Les matériaux silicatés purs les plus connus sont MCM (Mobil Crystalline Materials), SBA (Santa Barbara Amorphous), HMS (Hexagonal Mesoporous Silica). Au cours des deux dernières décennies, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à la silice mésoporeuse (MSN), car elle est stable chimiquement et thermiquement. Sa morphologie et sa porosité sont contrôlables. Les surfaces internes et externes de la silice mésoporeuse peuvent sélectivement être modifiées avec de multiples groupes fonctionnels organiques et inorganiques.

La classification des matériaux mésoporeux à base de silice est délicate: on trouve dans la littérature de nombreux matériaux avec des codes très différents mais possédant parfois des structures très proches. Ces notations données aux silices mésoporeuses sont souvent attribuées par l'institution qui les a découverts. Le paragraphe suivant rassemble l'historique sur les principales familles de silice mésoporeuse rencontrées dans la littérature.

### **II.2.1. Historique des matériaux mésoporeux à base de silice**

En 1971, dans un brevet américain, Chiola et coll. [73] ont décrit la synthèse d'un matériau silicaté en utilisant le cétyltriméthyl ammonium bromure (CTAB) et tétraéthyleorthosilicate (TEOS). En raison d'une description limitée de la synthèse et des caractéristiques du matériau obtenu, la découverte est restée inexploitée.

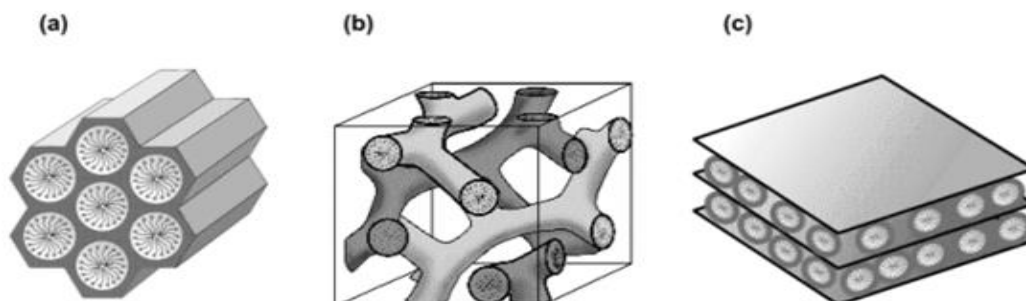
En **1990**, le groupe japonais Kuroda constitué par Yanagisawa et coll. [74] publient la synthèse d'une nouvelle famille appelée silice mésoporeuse, formée à partir de tensioactif cationiques de type ammonium quaternaire de formule  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$  ou  $C_nTMA^+$  avec  $12 < n < 18$ . Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire (phyllosilicate) ; de formule  $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$  ; en présence de la solution de chlorure d'alkyltriméthylammonium [75]. L'échange ionique entre les ions alcalins du phyllosilicate et les molécules tensioactives (molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement) permet la réorganisation des couches de silice en structures hexagonales ordonnées, après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (Folded Sheets Mesoporous materials) avec  $12 < n < 18$  (n indique le nombre d'atomes de carbone dans la queue d'agent tensioactif).

En **1992**, l'équipe de recherche de la société Mobil Oil publient un brevet sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans le milieu de synthèse un précurseur de zéolithes avec un agent tensioactif de type ammonium quaternaire [76]. Une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates appelée M41S et dont le nom générique " Matériaux aux tensioactifs Structurants " est apparue, elle a été découverte par Beck et coll. [77-79]. Depuis lors, cette découverte a ouvert une nouvelle voie de recherche en chimie des matériaux en proposant des procédés de préparation pour les matériaux mésoporeux [77, 78]. La méthode sol-gel est observée une des meilleures voies permettant de conduire à une série de matériaux mésoporeux de différentes architectures. Ainsi, de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores ; compris entre 2 et 50 nm ; ainsi que l'organisation spatiale des matériaux. Ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse [63], l'optique et l'électronique [80], le domaine médical (transfection génétique, imagerie par résonnance magnétique (IRM), délivrance de médicaments) [81] et les procédés de séparation et d'adsorption [82]. Les représentants les plus connus de cette famille de structure mésoporeuse sont:

- ✓ Les solides siliciques MCM-41 (MCM: Mobil Cristalline Matériels), ils possèdent une disposition hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeilles (pores unidimensionnels), le spectre de diffraction RX montre qu'il s'apparente à sa phase lyotropique (formation de micelle) dont le groupe spatial est le P6m.
- ✓ Les MCM-48 d'arrangement 3D cubique avec des canaux qui s'enchevêtrent (pores tridimensionnels); groupe d'espace (Ia3d).

- ✓ Les MCM-50 de structures lamellaires, groupe d'espace P2, ils sont constitués de couches successives séparées par des agents tensioactifs agencés en lamelles, cela ressemble fortement aux membranes cellulaires [76-78].

Les différentes architectures de ces matériaux sont représentées dans la **Fig. II-5**.

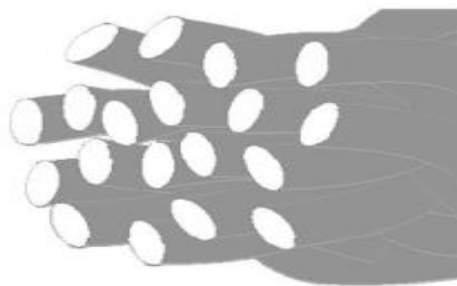


**Fig. II-5:** Structures des matériaux MCM-41 (a), MCM-48 (b) et MCM-50 (c) [76, 83]

En 1994, l'équipe de G. D. Stucky a mis au point une nouvelle voie de synthèse menant à des matériaux apparentés, appelés famille des SBA-n. Ce sont des silices mésoporeuses synthétiques qui se préparent à température ambiante. Huo et coll. [84] préparent les premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n à partir de tensioactifs anioniques et cationiques, de la même manière que pour les structures MCM-41, mais en se plaçant en milieu acide [84, 85]. Ce type de synthèse a conduit à la formation de matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [59, 85].

En même année, Tanev et coll. [86] proposent la première synthèse de matériaux mésoporeux silicatés (nommés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)) à partir des tensioactifs non ioniques de type amine primaire  $C_nH_{2n+1}NH_2$  (avec  $8 < n < 18$ ) et la mésophase hybride est formée par des liaisons hydrogènes [86, 87]. L'utilisation des tensioactifs non ioniques permet d'éliminer facilement l'excès de tensioactif par lavage à l'éthanol. Ces matériaux présentent une structure moins ordonnée que les matériaux de la famille des M41S, mais l'épaisseur des parois des pores est plus importante.

En 1995, Bagshaw et coll. [88] présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (Michigan State University), synthétisée à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés et de copolymères à blocs amphiphiles. Ces composés non ioniques sont moins toxiques que les amines utilisées pour les matériaux de types HMS [89]. La structure de ces matériaux est vermiforme ce qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (**Fig. II-6**).

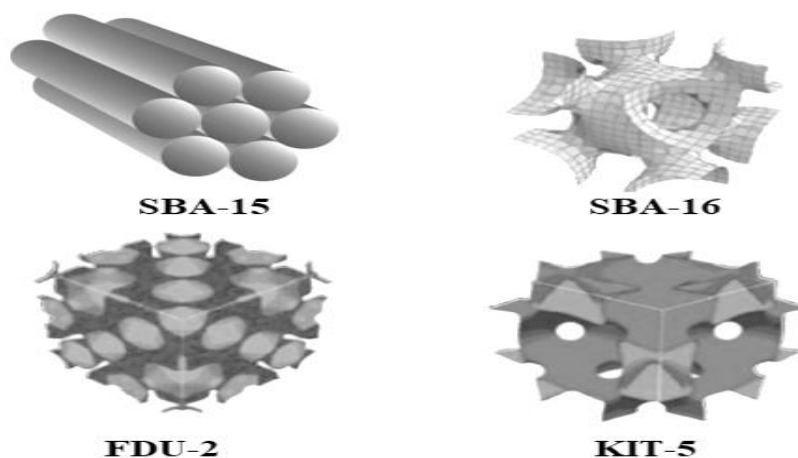


**Fig. II-6:** Motif de type HMS ou MSU [90]

En 1998, Zhao et coll. [91, 92] ont synthétisé; à partir des tensioactifs non ionique ; d'autres types de matériaux mésoporeux organisés dont les pores sont plus larges. Ces matériaux appartiennent à la famille SBA-n comme les SBA-11 (cubique) et SBA-12 (hexagonal) en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des silices mésoporeuses organisées (SMO) de type SBA-15 (hexagonal) et SBA-16 (cubique en cage) à partir des copolymères à blocs.

Plus récemment, d'autres matériaux mésoporeux sont apparus comme les structures de type CMI (Chimie des Matériaux Inorganiques) [93], FDU (Fu Dan University) [94, 95], KIT (Karlsruhe Institute of Technology) [94], TUD (Technische Universiteit Delft) [96], l'ensemble de ces solides mésostructurés est plus tard récapitulé par Wan [97].

La **Fig. II-7** montre une représentation schématique de quelques composés de silice mésoporeuse.



**Fig. II-7:** Représentation schématique de quelques structures de silice mésoporeuse (MSN) [98]

## II.2.2. Différentes structures de silice mésoporeuse

Les caractéristiques structurales de certains matériaux mésoporeux les plus connus dans la littérature ainsi que leurs diamètres de pores sont reportées dans le Tableau 4.

**Tableau 4:** *Caractéristiques structurales de quelques matériaux mésoporeux*

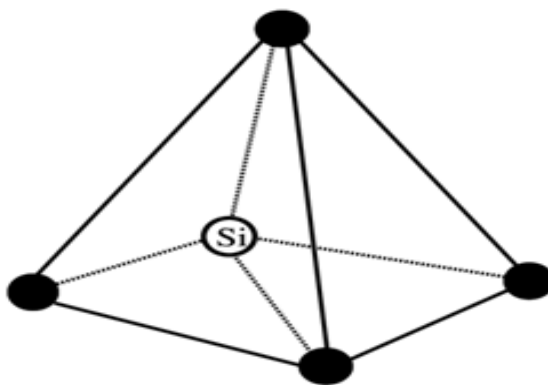
| <b>Famille MSN</b> | <b>Type MSN</b> | <b>Dimensionnalité, ordre et groupe spatial</b> | <b>Diamètre des pores (nm)</b> | <b>Références</b> |
|--------------------|-----------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
|                    | MCM-41          | 2D hexagonal ( $P6mm$ )                         | 3.70                           | [99, 100]         |
| MCM                | MCM-48          | 3D cubique ( $Ia3d$ )                           | 3.49                           | [99, 100]         |
|                    | MCM-50          | Lamellaire ( $P2$ )                             | 2-50                           | [101, 102]        |
| FSM                | FSM-16          | 2D hexagonal ( $P6mm$ )                         | 2.8                            | [75]              |
| MSU                | MSU             | Hexagonal (désordonné)                          | 3.10-5.80                      | [103]             |
|                    | MSU-G           | Lamellaire                                      | 3.20                           | [104]             |
|                    | SBA-1           | Cubique ( $Pm3n$ )                              | 2.00                           | [84]              |
|                    | SBA-2           | 3D hexagonal ( $P63/mmc$ )                      | 2.20                           | [105]             |
| SBA                | SBA-3           | 2D hexagonal ( $P6mm$ )                         | 2.70                           | [84]              |
|                    | SBA-11          | 3D cubique ( $Pm3m$ )                           | 2.50                           | [75, 102-107]     |
|                    | SBA-15          | 2D hexagonal ( $P6mm$ )                         | 7.80                           | [100, 108]        |
|                    | SBA-16          | Cubique ( $Im3m$ )                              | 5.40                           | [100, 109]        |
| KIT                | KIT-1           | Hexagonal (désordonné)                          | 3.52                           | [110, 111]        |
| HMS                | HMS             | Hexagonal (désordonné)                          | 2.80                           | [112]             |
| HMM                | HMM             | 3D hexagonal ( $P63/mmc$ )                      | 2.7                            | [113]             |

## **Chapitre III:**

### **La silice: Les différentes formes, propriétés physico- chimiques et applications**

### **III.1. Généralités sur la silice**

La silice ou dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est un composé chimique inorganique constitué d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ , liés entre eux par leurs sommets. A l'état libre, la silice peut être d'origine naturelle ou synthétique, cristalline ou amorphe. Elle peut également être associée à d'autres oxydes basiques comme dans les silicates, en raison de son caractère acide [114]. C'est cette combinaison qui fait du silicium le deuxième élément en masse dans la croûte terrestre derrière l'oxygène. La **Fig. III-1** représente l'unité structurale de la silice.



**Fig. III-1:** *Tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  de la silice*

La silice et ses dérivées silicatées présentent de nombreuses applications dans divers domaines scientifiques en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières. Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes formes de silice, les modes d'élaboration de la silice synthétique ainsi que certaines de ses applications.

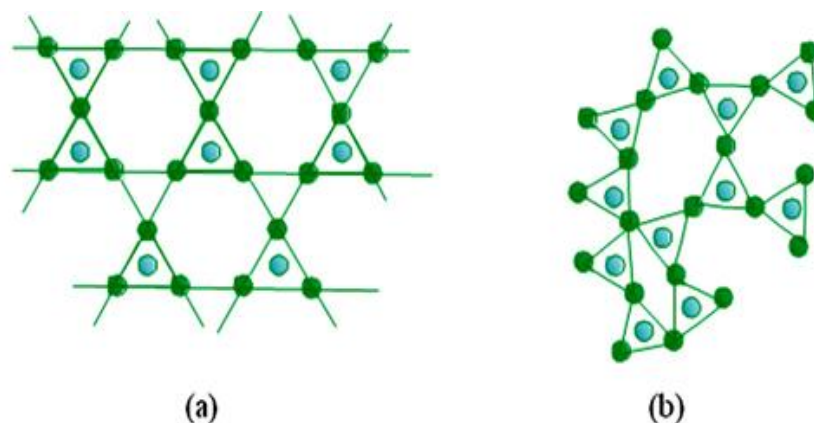
#### **III.1.1. Les silices naturelles**

A l'état naturel, la silice se trouve dans les minéraux tels que le quartz, les végétaux (Bambou et riz) et certains organismes marins. Elle se présente majoritairement sous forme cristalline avec l'existence de plusieurs polymorphes, dépendant de la température et la pression [115, 116]. En effet, à pression atmosphérique, la silice existe sous quatre structures différentes en fonction de la température dont la plus stable est le quartz. Le Tableau 5 regroupe les différentes phases de la silice en fonction de la température et la pression. La structure cristalline de la silice se caractérise par un haut degré d'organisation et une structure dense qui fait que sa surface spécifique soit très faible et est limitée à la surface externe des particules cristallines (surface géométrique). Cette forme de silice est donc peu réactive à cause de la présence majoritaire des liaisons covalentes Si-O et nécessite plusieurs processus d'activation.

**Tableau 5: Récapitulatif des différents polymorphes de la silice**

| Polymorphe de silice       | d (g/cm <sup>3</sup> ) | Structure     | Stabilité      |
|----------------------------|------------------------|---------------|----------------|
| Quartz (B.T.) ( $\alpha$ ) | 2.65 - 2.55            | Rhomboédrique | CNTP           |
| Quartz (H.T.) ( $\beta$ )  | 2.53                   | Hexagonale    | T > 570 °C     |
| Tridymite                  | 2.28 - 2.20            | Hexagonale    | T > 870 °C     |
| Cristobalite               | 2.33 - 2.20            | Cubique       | T > 1470 °C    |
| Coesite                    | 2.93 - 3.30            | Monoclinique  | P > 20000 Bars |
| Stishovite                 | 4.30                   | Tétragonale   | P > 80000 Bars |

Le polymorphisme de la silice cristalline résulte donc des différents arrangements de l'unité de base [SiO<sub>4</sub>]. Dans le réseau tridimensionnel, la liaison entre les tétraèdres de silice est assurée par des ponts de type siloxane (Si-O-Si). A des températures très élevées, la silice perd sa structure cristalline et devient donc amorphe (état vitreux). La **Fig.III-2** représente des motifs de la silice naturelle cristallisée et amorphe.



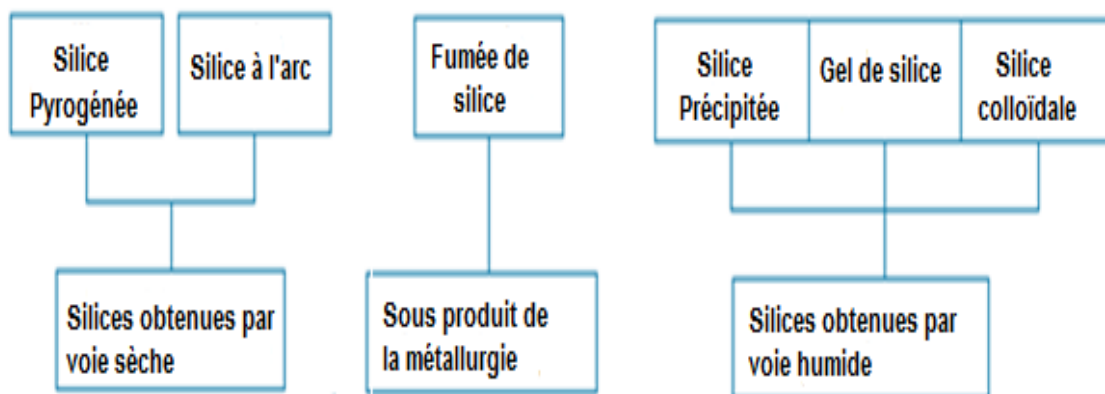
**Fig. III-2: Motifs bidimensionnels d'un réseau de silice : silice cristallisée (a), silice amorphe (b)**

### III.1.2. La silice vitreuse

La silice vitreuse se réfère au verre classique constitué essentiellement de la silice. Le terme verre s'applique à tout matériau amorphe (**Fig. III-2, (b)**) présentant une transition vitreuse dite transition du second ordre. Elle est obtenue par fusion de quartz ou de sable à très haute teneur en silice, sans l'ajout de fondant. Du fait de la présence des liaisons covalentes Si-O, la silice montre une température de fusion très élevée qui dépasse 1700 °C, aux conditions normales de pression. Un ajout d'ions alcalins et/ou alcalino-terreux fait abaisser cette température de plusieurs centaines de degré, le cas des verres appartenant au diagramme ternaire SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO [117]. Cette forme de silice présente des applications diverses dans l'optique et dans l'industrie pharmaceutique [118, 119].

### III.1.3. Les silices synthétiques

Contrairement aux silices naturelles, les silices synthétiques sont généralement produites sous formes amorphes par diverses techniques de synthèse [120, 121]. L'intérêt majeur de ces silices réside dans leurs porosités modulables, qui confèrent des surfaces spécifiques plus importantes dépassant les 1000 m<sup>2</sup>/g. Cette forme de silice présente des propriétés texturales remarquables, notamment en termes de réactivité et d'interactions physico-chimiques. Il est possible de distinguer plusieurs familles de silices synthétiques amorphes en fonction de leurs modes de préparation, leurs propriétés superficielles et leurs domaines d'utilisation. Ainsi, plusieurs auteurs ont répertorié les différents types de silice amorphe existant selon deux grandes classes de synthèse, soit la synthèse par voie sèche dite aussi voie thermique qui permet d'obtenir la silice pyrogénée, la silice à l'arc et la microsilice ou par voie humide permettant l'obtention de la silice dite précipitée, gel ou colloïdale, comme présenté dans la **Fig. III-3**.



**Fig. III-3:** Principales catégories de silices amorphes de synthèse

#### III.1.3.1. Voie sèche

##### III.1.3.1.1. La silice pyrogénique

La silice pyrogénique est obtenue à température élevée ( $\geq 1000$  °C) par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorosilane (SiCl<sub>4</sub>) ou, beaucoup plus rarement, par fusion de sable dans un arc électrique ou dans un plasma. C'est le procédé d'hydropyrogénéation qui est utilisé industriellement et qui conduit à l'obtention de produits de grande pureté (>99.95 %) [122]. La réaction globale mise en jeu industriellement est la suivante:



La silice produite à partir de cette méthode présente un faible caractère hydrophile et généralement pas de microporosité.

#### III.1.3.1.2. La silice à l'arc

Elle est obtenue par fusion, à 1800-2100 °C, de sable de grande pureté (pureté en SiO<sub>2</sub> supérieure à 99,8 % en masse), à l'arc électrique, pendant environ 15 h. Le verre de silice obtenu est coulé en lingots, qui sont ensuite broyés. Cette silice montre une résistance importante aux chocs thermiques et présente une faible conductibilité thermique. Généralement, la silice à l'arc est utilisée dans le domaine de la microélectronique [123].

#### III.1.3.1.3. La microsilice (ou fumée de silice)

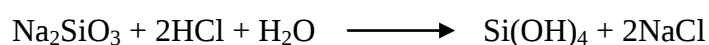
C'est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferrosilicium et des silico-alliages, récupérée par filtration. La fumée de la silice est reconnue pour sa réactivité chimique élevée et présente une surface spécifique de 15 à 25 m<sup>2</sup>/g. Elle est surtout utilisée dans l'industrie de ciments pour élaborer des bétons de hautes performances [124].

#### III.1.3.2. Voie humide

La voie humide a l'avantage de préparer de la silice de haute pureté, à basse température et à pression atmosphérique en utilisant plusieurs modes de préparation, qui dans la plupart sont inspirés de la méthode sol-gel [125, 126]. La méthode sol-gel est une forme de chimie douce qui fait appel à des précurseurs, à l'état moléculaire. Selon les réactifs utilisés, on distingue la voie inorganique qui implique des sels métalliques sous forme de nitrates ou chlorures et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques qui s'effectue en deux étapes (hydrolyse et condensation). La silice produite par la voie humide présente des caractéristiques microstructurales qui peuvent être contrôlées selon son domaine d'application [127]. On distingue alors une variété de silice synthétique amorphe dont les plus importantes sont décrites dans ce qui suit.

##### III.1.3.2.1. La silice précipitée

La silice précipitée est parmi la plus importante silice produite industriellement [128]. Elle est obtenue par action d'un acide sur un silicate métallique en milieu aqueux et dans une zone de pH comprise entre 7 et 9. Dans un premier temps, il y a formation de l'acide silicique Si(OH)<sub>4</sub> qui est insoluble dans les acides et soluble dans les solutions basiques de pH supérieur à 9. Ensuite la silice précipitée est formée par déshydratation, après filtration. Les réactions mises en jeu sont :



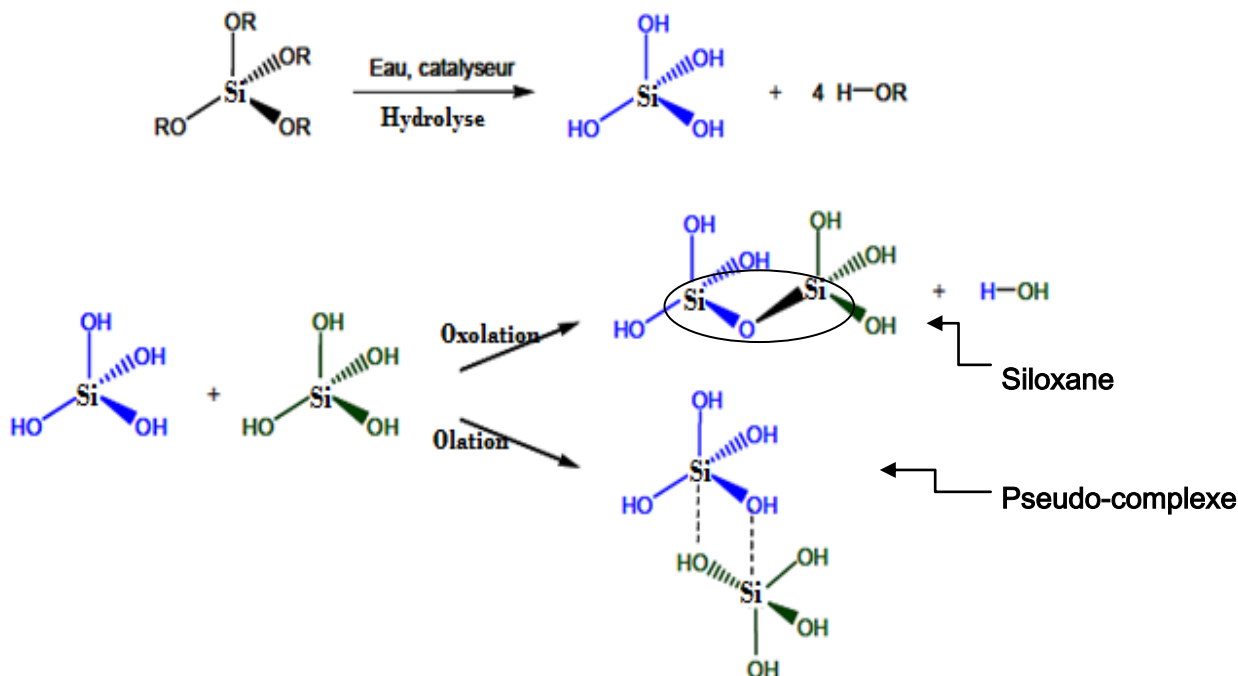
Cette forme de silice montre un caractère hydrophile en raison de la subsistance des groupements silanols (Si-OH) en sa surface, et présente une grande porosité et des propriétés mécaniques intéressantes qui en font des charges inorganiques potentielles dans les polymères et les élastomères [129].

#### III.1.3.2.2. Le gel de silice

Le gel de silice se prépare de deux manières, soit par la même méthode que celle adoptée pour la silice précipitée ; mais à pH inférieur à 7, ou par le procédé classique sol-gel en utilisant des alcoxyasilanes  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ .

Dans le premier cas, la procédure de synthèse de la silice à pH acide et en utilisant le réactif  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  conduit d'abord à une suspension d'hydrogel, constituée de très fines particules. Cette suspension est ensuite filtrée, lavée et puis séchée. On obtient ainsi un xerogel de silice qui après frittage conduit à un aerogel de silice [130].

Dans le cas du procédé sol-gel, il y a formation du sol par hydrolyse d'alcoxyasilane  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en présence d'un catalyseur, suivie de la condensation qui peut s'effectuer selon deux mécanismes différents. En effet, soit par la formation des groupements siloxanes (Si-O-Si), à travers la réaction d'oxolation ou la formation de pseudo-complexes (Si-(OH)<sub>2</sub>-Si) par réaction d'ololation, comme indiqué dans la **Fig. III-4**.



**Fig. III-4:** Mécanismes réactionnels du procédé sol-gel à base d'alcoxyasilane

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent étroitement de la nature des précurseurs utilisés, à savoir le caractère peu électrophile du métal et la longueur

de la chaîne alkyle R [83]. En effet, le silicium est peu électrophile et ses alcoxydes sont très faiblement réactifs, d'où la nécessité d'ajouter un catalyseur afin d'accélérer la réaction d'hydrolyse [83].

Les gels de silice présentent une grande surface spécifique allant de 300 jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g. Ils sont aussi connus pour leurs propriétés d'adsorption et leurs viscosités. Ils sont par exemple utilisés comme agent desséchant ou comme agent de séparation chromatographique, et aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire qu'en électronique [131, 132].

#### III.1.3.2.3. La silice colloïdale

Une solution colloïdale de silice consiste en une dispersion homogène dans un liquide de particules quasi-sphériques de silice, de tailles comprises entre 2 et 1000 nm. La silice ainsi obtenue présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes qui sont dominées par les effets de surface et dépassent en large son homologue à l'état massif. Deux méthodes peuvent être décrites pour préparer la silice colloïdale, la première consiste en le passage d'une solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sur une résine échangeuse de cations [133], et la seconde utilise le procédé sol-gel en présence d'un catalyseur [134]. Dans le dernier cas, plusieurs études ont été développées en s'inspirant des travaux antérieurs de Kolbe réalisés en 1956 [135]. En effet, ses études sont basées sur l'hydrolyse et condensation d'un tétraalcoxysilane en milieu alcoolique et non en milieu aqueux, en présence d'un catalyseur basique tel que l'ammoniaque [125, 136, 137]. Les auteurs se sont principalement intéressés à l'utilisation de différents solvants alcooliques et à la nature du précurseur de silicium. À l'origine, l'élaboration de la silice colloïdale avait pour visée les applications biomédicales mais elle a été rapidement étendue pour d'autres usages [138]. Ainsi, la silice colloïdale a été utilisée comme capteurs chimiques dans le domaine de la biologie [139], pour la synthèse des nanocomposites [140], comme charges des polymères [141] ou pièges de métaux lourds pour la dépollution de l'environnement [142]. Elle est aussi employée comme agent de polissage des plaquettes de silicium pour différentes applications dans l'industrie de la microélectronique [143].

### III.2. Propriétés physiques des silices

Les propriétés physiques des silices dépendent étroitement de leurs modes d'élaborations, que nous les avons déjà décrits dans les paragraphes précédents. Ces propriétés sont en particulier liées à la surface spécifique, la taille des particules formées et à la porosité de la silice examinée. Le Tableau 6 rassemble les principales caractéristiques physiques des silices existantes.

**Tableau 6: Comparaison des propriétés physiques des silices [144]**

| Characteristics                         | Pyrogenic silicas                        |                                            | Silicas by wet methods                        |                                      |                                    |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
|                                         | Fumed silica                             | Arc silica                                 | Precipitated silica                           | Xerogels                             | Aerogels                           |
| Specific BET area m <sup>2</sup> /g     | 50 to 600                                | 25 to 300                                  | 30 to 800                                     | 250 to 1000                          | 250 to 400                         |
| Size primary particles nm               | 5 to 50                                  | 5 to 500                                   | 5 to 100                                      | 3 to 20                              | 3 to 20                            |
| Size aggregation/agglomeration µm       | *                                        | 2 to 15                                    | 1 to 40                                       | 1 to 20                              | 1 to 15                            |
| Density g/cm <sup>3</sup>               | 2.2                                      | 2.2                                        | 1.9 to 2.1                                    | 2.0                                  | 2.0                                |
| Volume cc/100g                          | 1000 to 2000                             | 500 to 1000                                | 200 to 2000                                   | 100 to 200                           | 800 to 2000                        |
| Mean pore diameter nm                   | Non porous silica. 300 m <sup>2</sup> /g | Non porous                                 | >30                                           | 2 to 20                              | >25                                |
| Pore diameter distribution              | *                                        | *                                          | Very broad                                    | Narrow                               | Narrow                             |
| Shape of interior surface               | 0                                        | 0                                          | Poor                                          | Very much                            | Much                               |
| Aggregation and agglomeration structure | Chain-like agglomeration (open surface)  | Dense spherical/particles non-agglomerated | Slightly aggregate nearly spherical particles | Highly porous agglomerated particles | Macroporous agglomerated particles |

### III.3. La chimie de surface des silices

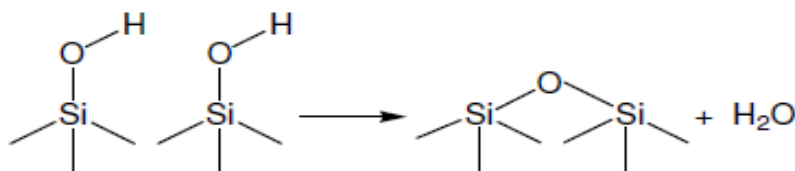
La réactivité des silices est assez complexe en raison de la diversité d'environnements rencontrés à sa surface. En effet, plusieurs espèces chimiques sont présentes et jouent un rôle déterminant dans les interactions avec le milieu extérieur. L'étude de la réactivité chimique de silice consiste à déterminer et quantifier le ou les types d'espèces à la surface ainsi que l'eau physisorbée. De telles études nécessitent l'emploi d'un grand nombre de techniques d'identification et de caractérisation et à ce propos, de nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens [145].

#### III.3.1. Nature des espèces chimiques de surface

La silice abrite des groupements siloxanes (Si-O-Si) où l'oxygène est à la surface et des groupements silanols (Si-OH).

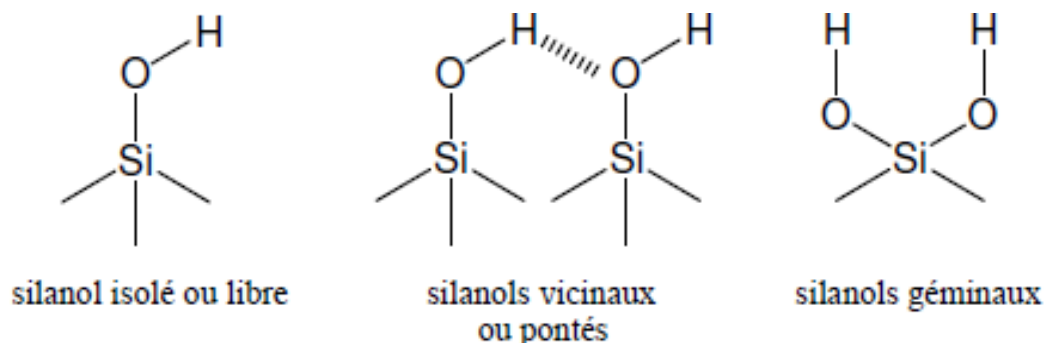
La présence des espèces siloxanes procure un caractère hydrophobe à la silice et sont donc peu réactifs, à cause du doublet électronique de l'oxygène qui est très stable. De ce fait,

elles sont très peu impliquées dans la réactivité chimique de la surface en milieu aqueux. Cette nature d'espèces chimiques est majoritairement présente dans les silices issues de la voie thermique (sèche), comme la silice pyrogénique. En ce qui concerne les silices préparées par voie humide, les espèces siloxanes peuvent être générées par réaction de déshydroxylation ou condensation à température élevée ( $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de deux groupements silanols voisins avec départ d'une molécule d'eau, comme représenté dans la **Fig. III-5**.



**Fig. III-5:** Formation d'un pont siloxane à partir de condensation de deux espèces silanols

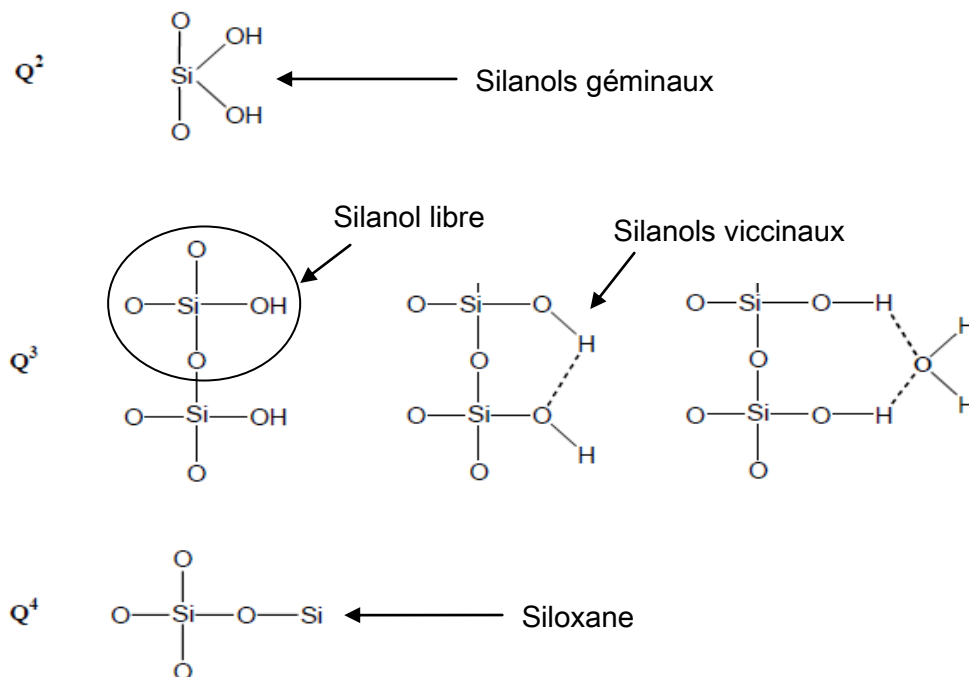
Quant aux espèces silanols, c'est elles qui sont réactives à la surface. Elles constituent des sites acido-basiques et d'adsorption de la silice. Ces espèces sont également impliquées dans la fonctionnalisation de la silice par des macromolécules organométalliques [146, 147]. On peut distinguer trois types de silanols, comme indiqué dans la **Fig. III-6**.



**Fig. III-6:** Les différentes espèces silanols à la surface de silice

### III.3.2. Classification des espèces chimiques à la surface de silice

Les espèces chimiques présentes à la surface de silice peuvent également être classées selon une nomenclature  $Q^n$  définie en chimie de silicium [148]. En effet, cette terminologie repose sur le classement des espèces par le nombre d'atome d'oxygène, lié à l'atome central de silicium. La **Fig. III-7** illustre cette classification des espèces chimiques.



**Fig. III-7:** Terminologie Q<sup>n</sup> des différentes espèces chimiques de surface de silice

### III.3.3. Identification des groupements de surface

Pour identifier les différentes espèces présentes à la surface de la silice, plusieurs techniques peuvent être utilisées, à savoir les techniques spectroscopiques et thermiques.

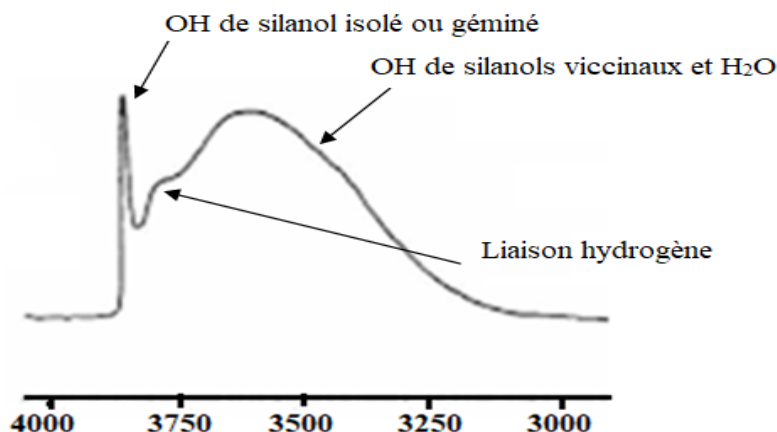
#### III.3.3.1. La spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Cette technique est intéressante car elle fournit de nombreuses informations sur la nature des liaisons à la surface de la silice et permet, en particulier, de mettre en évidence l'existence des silanols libres ou géminaux, sans pour autant les quantifier [149-152].

La région entre 3000 et 3750 cm<sup>-1</sup> est la plus souvent étudiée car elle permet l'identification des vibrations OH dues aux différents silanols de surface et à l'eau physisorbée [153]. La **Fig. III-8** illustre un spectre IR typique d'une silice de pyrohydrolyse. La présence de liaisons hydrogènes, qui se produisent entre les silanols voisins peut également être identifiée par l'apparition, dans cette région, de bandes supplémentaires.

Les silanols géminaux ou isolés ont une bande d'absorption caractéristique à la fréquence 3746 cm<sup>-1</sup> alors que pour les silanols pontés, la bande d'absorption est très large et son maximum se trouve à environ 3550 cm<sup>-1</sup> [150-152]. Parmi les silanols pontés, les silanols terminaux se distinguent par l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire, située à 3720 cm<sup>-1</sup> [152].

La région du proche IR permet de différencier les silanols libres et vicinaux [154] (Tableau 7). En dessous de  $1200\text{ cm}^{-1}$  sont situées les différentes vibrations des ponts siloxanes.

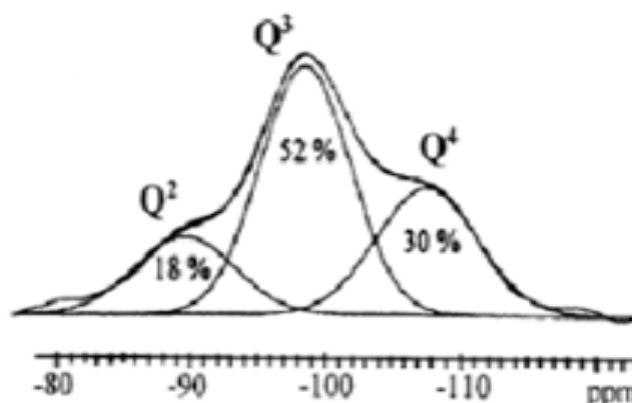


**Fig. III-8: Bandes IR des différentes espèces silanols de silice [155]**

En pratique, l'interprétation des spectres infrarouge entre  $3000$  et  $3750\text{ cm}^{-1}$  est très souvent délicate en raison des interactions entre les silanols et les molécules d'eau adsorbées, qui se traduit par une superposition de bandes d'absorptions caractéristiques.

#### III.3.3.2. La spectroscopie RMN à l'état solide

C'est un outil de caractérisation très précieux et complémentaire à la spectroscopie IR. Le silicium possédant un spin de  $\frac{1}{2}$  et une abondance de 4.7%, il est possible de discerner par RMN du  $^{29}\text{Si}$  les différents types d'atomes de silicium constituant la silice et donc les espèces OH qui y sont liées. Ainsi, le silicium du réseau formé par les ponts siloxanes ( $\text{Q}^4$ ) montre un signal à environ -110 ppm. Le silicium des groupements silanols de surface présente des signaux apparaissant à -100 ppm pour les silanols libres ( $\text{Q}^3$ ) et -94 ppm pour les silanols géminés ( $\text{Q}^2$ ). La Fig. III-9 représente les différentes espèces de la surface de silice de synthèse.



**Fig. III-9: Spectres de RMN  $^{29}\text{Si}$  de la silice obtenue par voie sol-gel [155]**

Les signaux apparus dans le spectre RMN peuvent être déconvolués mathématiquement pour estimer la quantité des espèces silanols et siloxanes de la silice.

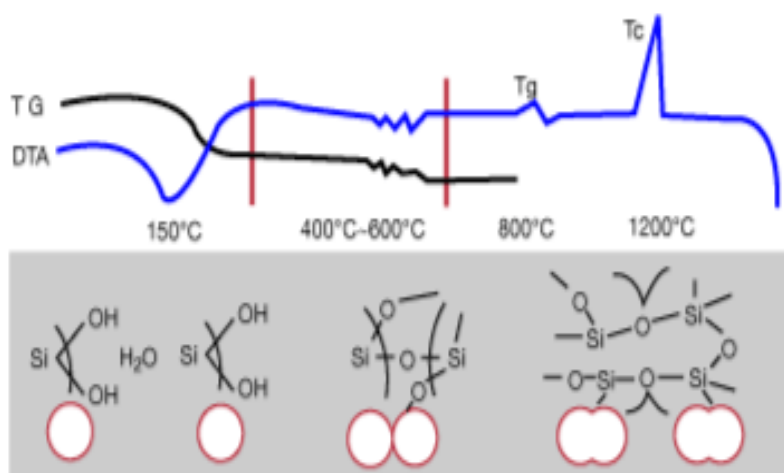
Le Tableau 7 récapitule les déplacements chimiques en RMN du  $^{29}\text{Si}$  [156, 157] et les bandes IR caractéristiques des différents types de silanols [53, 158] et des ponts siloxanes [159].

**Tableau 7:** Données spectroscopiques des différentes espèces de surface de silice

| Silanols             | Géminé                                                                                                                                  | Isolé                                          | Vicinal                                                                                                                                                         | Siloxanes                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| RMN $^{29}\text{Si}$ | $Q^2 \approx -90 \text{ ppm}$                                                                                                           | $Q^3 \approx -100 \text{ ppm}$                 | $Q^3 \approx -100 \text{ ppm}$                                                                                                                                  | $Q^4 \approx -110 \text{ ppm}$                                                                                                                                                                                              |
| <b>IR</b>            | $\nu_{\text{OH}} \approx 3747 \text{ cm}^{-1}$<br>(sans liaison H)<br>$\nu_{\text{OH}} \approx 3740 \text{ cm}^{-1}$<br>(une liaison H) | $\nu_{\text{OH}} \approx 3747 \text{ cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{OH}} \approx 3660 \text{ cm}^{-1}$<br>$\nu_{\text{OH}} \approx 3720 \text{ cm}^{-1}$<br>terminaux<br>$\nu_{\text{OH}} \approx 7246 \text{ cm}^{-1}$ | $\delta_{\text{Si-O}} \approx 470 \text{ cm}^{-1}$<br>$\delta_{\text{Si-O}} \approx 810 \text{ cm}^{-1}$<br>$\delta_{\text{Si-O}} \approx 1110 \text{ cm}^{-1}$<br>$\delta_{\text{Si-O}} \approx 1050-1085 \text{ cm}^{-1}$ |
| <b>Proche IR</b>     | $\nu_{\text{OH}} \approx 7330 \text{ cm}^{-1}$                                                                                          | $\nu_{\text{OH}} \approx 7330 \text{ cm}^{-1}$ | $2\nu_{\text{OH}} \approx 7290 \text{ cm}^{-1}$                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                             |

### III.3.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique également adaptée à la détermination de la densité des groupements silanols de surface de la silice [157, 160]. Cependant, cette technique montre parfois des difficultés pour distinguer entre les phénomènes de la déshydratation due à l'élimination de molécules d'eau et de la déshydroxylation issue de la condensation des groupements hydroxyles [161]. Ainsi, pour le gel de silice par exemple (**Fig. III-10**), la déshydratation se produit à la température  $150^\circ\text{C}$ , avec une réduction de 5% de la masse initiale, alors que la déshydroxylation des groupements silanols s'effectue d'une manière lente dans la plage de  $400$  et  $700^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , il y a début de la fusion de la silice.



**Fig. III-10:** Analyse thermique de gel de silice [162]

### III.3.4. Quantification des silanols

L'interaction entre un composé organique et la surface de silice s'effectue à travers les groupements silanols. Il existe plusieurs méthodes de quantification des silanols qui peuvent être classées en trois grandes catégories. Il y a celle qui est basée sur le calcul théorique en tenant compte du modèle cristallographique de la silice et les plans hkl exposés à la surface, mais cette méthode ne s'applique que sur la silice cristalline. Il y a également les méthodes physiques que nous avons déjà décrites dans les paragraphes précédents. Les méthodes chimiques sont les plus utilisées pour parvenir à quantifier les silanols de la surface et par ailleurs, elles sont les plus commentées dans la littérature.

Les méthodes chimiques consistent à faire réagir les silanols de surface avec des composés chimiques, puis à doser la quantité fixée à la surface [163]. Parmi les molécules utilisées pour cette fin, on retrouve le trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$ , le tétrachlorure de Titane  $\text{TiCl}_4$ , le tétrahydruroaluminate de lithium  $\text{LiAlH}_4$  ou les organosilanes [164]. Cette approche de quantification est cependant dépendante de la réactivité de l'espèce chimique choisie ainsi que l'accessibilité des silanols internes et l'encombrement stériques des molécules fixées. Ces méthodes ne peuvent alors déterminer que les silanols libres.

D'autres protocoles chimiques ont aussi été utilisés. Il s'agit des titrages par la méthode Karl Fisher, qui sont basés sur le dosage de l'eau [165, 166]. En effet, dans un mélange pyridine-méthanol, l'estérification entre le méthanol et les hydroxyles de surface de la silice libère de l'eau selon la réaction suivante:



De même, le titrage acido-basique des groupements silanols a montré qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de soude consommée, entre pH 4 et 9 et la surface de la silice, selon la réaction suivante: [167]



La méthode chimique la plus conséquente pour la détermination des silanols de surface de la silice demeure celle proposée par Zhuravlev [145], par réaction d'échange avec le deutérium et suivie par spectrométrie de masse. Cette méthode a l'avantage de quantifier uniquement les silanols réactifs de la surface et ne prend pas en compte les silanols internes ni l'eau physisorbée. Cette méthode a été appliquée sur de nombreuses formes de silice naturelle ou synthétique et permet de conclure qu'au maximum de degré d'hydroxylation, la concentration des silanols peut être considérée comme une constante physico-chimique égale

à  $4,6 \pm 0,5 \text{ OH.nm}^{-2}$ . Cette valeur est plus proche de celle calculée, qui est égale à  $4,55 \text{ OH.nm}^{-2}$ .

### III.3.5. Réactivité de surface de la silice

La réactivité de la silice en solution aqueuse est liée aux différents types de groupements silanols, leurs distributions et leurs accessibilités. Ainsi, les silanols libres de la surface de la silice présentent un pKa aux alentours de 7 [168, 169] et le point isoélectrique (PIE) vers pH 2,5. Si le pH du milieu est supérieur au pH (PIE), la surface de la silice acquerra une charge négative, qui est favorable pour accueillir des espèces chargées positivement. Cette propriété a d'ailleurs été étudiée par Despas [170] et mise à profit pour la fixation des ions métallique tels que le cuivre.

Les silanols libres et géminaux sont les sites de surface les plus réactifs, contrairement aux silanols vicinaux qui interagissent plus faiblement en raison du réseau de liaisons hydrogènes formés entre eux. L'activité chimique de la surface dépend donc de la concentration et la distribution des différents types de groupements hydroxyles qui doivent être bien repartis et accessibles [145].

### III.4. Autres silices amorphes

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit les principales formes de silice synthétique amorphe ainsi que leurs méthodes d'élaborations. Cependant, ces méthodes mettent en œuvre des sources de silice commerciale très onéreux comme les alcoxysilanes (TEOS) ou le métasilicate de sodium, qui présentent des difficultés de manutention et de stockage. Une alternative intéressante de produire de la silice amorphe est d'utiliser des ressources naturelles, telles que les déchets de riz, les argiles et les schistes bitumineux [171-173]. En effet, ces ressources naturelles possèdent des quantités appréciables de silice qui peuvent être transformées en silice amorphe. Selon son origine, la silice amorphe obtenue est très réactive et peut être utilisée dans plusieurs domaines technologiques.

#### III.4.1. La silice d'origine agricole

Plusieurs études ont été publiées ces dernières années concernant la production de la silice d'origine végétale, à partir de déchets de riz, en utilisant diverses techniques telles que le chauffage physique (irradiation par micro-ondes ou combustion contrôlée) [174, 175], précipitations chimiques [176] et les techniques biologiques [177].

##### III.4.1.1. Techniques de chauffage physique

Le chauffage par micro-ondes a été utilisé avec succès afin d'extraire de la silice à partir de balles de riz. Cette méthode a été décrite par Rungrodmitchai et coll. [174] et

consiste en le chauffage d'un échantillon de balles de riz dans une solution de NaOH, à différentes concentrations, dans un four à micro-ondes pendant 5 à 10 minutes suivie de l'acidification par une solution concentrée de  $H_2SO_4$ . Les conditions optimales de la production de gel de silice étaient 2M de NaOH avec une puissance de micro-ondes de 800 W pendant 10 min. Cette silice présente un fort pouvoir d'adsorption vis-à-vis de l'eau. De même, Wang et coll. [175] ont préparé avec succès des nanoparticules de silice biogénique à partir de balles de riz par pyrolyse contrôlée. Trois approches ont été adoptées pour traiter les balles de riz afin d'obtenir de la silice. Dans la première approche, les balles de riz sous forme brute, sans aucun prétraitement, étaient empilées sur un terrain découvert, puis allumées et brûlées naturellement. Les cendres de balles de riz résultantes sont constituées d'un mélange de poudres blanc cassé, gris et noir. Les cendres blanches cassées avec une quantité infime de particules grises/noires ont été soigneusement collectées. Pour la deuxième approche, les balles de riz sont séchées à 100 °C pendant 24 h, ensuite elles ont été pyrolysées à une température prédéterminée (600, 700 ou 800 °C) pendant un certain temps (1, 2, 4 ou 8 h). Pour la troisième approche, les balles de riz brutes ont été bouillies dans une solution de HCl pendant 2 h, puis séchées à 100 °C pendant 24 h. Les balles de riz séchées ont ensuite été soumises au même traitement de pyrolyse que celle adoptées à la deuxième approche. Deux heures de pyrolyse à 700 °C semblent être suffisantes pour la synthèse des nanoparticules de silice de diamètres allant de 20 à 30 nm. Une température plus élevée et une durée plus longue de la pyrolyse ont conduit à la fusion indésirable des nanoparticules de silice, tandis qu'une température trop basse ne peut pas éliminer efficacement les résidus carbonés. De telles nanoparticules de silice amorphe à distribution de taille étroite et de grande pureté devraient remplacer la silice colloïdale et la silice pyrogénée dans diverses applications.

#### III.4.1.2. Précipitations chimiques

L'extraction de nanosilices à partir des balles de riz, par les méthodes de précipitations chimiques constituent une alternative économique intéressante, car elles sont peu coûteuses et consomment moins d'énergie. Ces méthodes conduisent à des textures contrôlées de nanosilices avec des porosités ajustables et présentant des grandes surfaces spécifiques. Ainsi, Kamath et Proctor [178] ont élaboré une méthode simple et efficace pour produire le gel de silice à partir des cendres de riz, par solubilisation alcaline NaOH (1 M) suivie d'une précipitation par l'acide tel que  $H_2SO_4$  (1 M) jusqu'à pH 7. Le gel formé a été vieilli pendant 18 h, centrifugé et lavé avec l'eau distillé puis séché à 80 °C. Klapathy et coll. [179] ont par ailleurs confirmé que les cendres de balles de riz préparées par précipitation chimique peuvent produire des xérogels de silice contenant 93% de silice avec un rendement pouvant

aller jusqu'à 91%. Le même protocole opératoire a été également adopté par Thuadaji et Nuntiya [176] et ont trouvé que la silice obtenue présentent des nanoparticules de faibles tailles allant de 5 à 10 nm avec une surface BET égale à 656 m<sup>2</sup>/g.

La précipitation chimique de la silice à partir des cendres de balles de riz a ensuite pris de l'ampleur par rapport aux autres méthodes et plusieurs synthèses ont été mises au point avec quelques différences enregistrées entre elles. Ces méthodes jouent sur la pureté de la silice préparée, sa texture et la dimension des particules [180-182].

#### III.4.1.3. Techniques biologiques

La synthèse à température ambiante de nanomatériaux à base d'oxydes utilisant des microorganismes biologiques et des déchets agro-industriels a été récemment développée pour répondre aux exigences environnementales en vigueur et encourager les technologies vertes et durables. Ainsi, Bansal et coll. [177] ont décrit une méthode de synthèse utilisant le champignon *Fusarium Oxysporum*, pour bio-transformer la silice biogénique présente dans les balles de riz en nanoparticules de silice. La réaction entre la biomasse fongique et la balle de riz a été effectuée par agitation à 27 °C pendant 24 h, suivie d'une simple filtration. Le liquide obtenu a été traité avec du phénol-chloroforme (1:1 en volume) puis centrifugé pour éliminer les protéines fongiques extracellulaires libres. Ensuite, la solution résultante de nanoparticules de silice a été évaporée à basse pression enfin calcinée à 400 °C pendant 2 h. Cette méthode a l'avantage de préparer de la silice hautement réactive, constituée de nanoparticules de morphologies poreuses, quasi-sphériques et de tailles compris entre 2 et 6 nm.

#### III.4.2. La silice extraite à partir de la pyrophyllite et la pierre ponce

La pyrophilite est un phyllosilicate d'alumine, de formule [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O]. C'est une sorte d'argile qui contient de la silice extractible. De même, la pierre ponce est une roche siliceuse, très abondante qui peut facilement fournir de la silice amorphe de haute qualité. Ainsi, Sarikaya et coll. [172, 183] ont produit la silice amorphe à partir de la pyrophyllite et la pierre ponce par la méthode de précipitation chimique à température modérée. Cette méthode a été inspirée du protocole opératoire, récemment mis au point par notre laboratoire pour la synthèse de la silice amorphe nanoparticulaire [184]. La procédure expérimentale est basée sur l'extraction de la silice sous forme de gel en milieu alcalin suivie d'une précipitation par une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La purification du gel de silice a été réalisée par l'ajout d'une solution de HCl afin d'éliminer les minéraux solubles. Le xerogel recueilli après filtration et séchage a été traité dans un four à moufle à 800 °C pendant 2 h. La silice ainsi obtenue est amorphe et

composée de nanoparticules présentant une grande surface BET, qui dépasse généralement la valeur de 400 m<sup>2</sup>/g.

#### III.4.3. La silice produite à partir des schistes bitumineux

Les schistes bitumineux renferment des quantités appréciables de la silice, dépendant de leurs origines et la nature du gisement d'exploitation [173, 185]. Récemment, ils ont été utilisés pour produire de la silice amorphe. Dans la littérature, deux protocoles opératoires ont été adoptés et font appel aux techniques d'ultrason et de séchage à lit fluidisé.

##### III.4.3.1. Technique d'ultrason

Le procédé de préparation des nanoparticules de silice sphériques à partir des cendres de schiste bitumineux (OSA) via la technique d'ultrason a été décrit par Gao et coll. [185]. L'OSA a été broyé et activé à 550 °C puis prétraité à reflux par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à 100 °C pendant 2 h. La suspension ainsi obtenue est mise dans une solution de NaOH puis porté à reflux pendant 5 h. Après filtration et lavage, le filtrat qui est formé par du silicate de sodium a été laissé refroidir puis lentement ajouté à une solution aqueuse de polyéthylène glycol, introduite au préalable dans un bain à ultrasons à 50 °C. Ensuite, une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été ajoutée progressivement à la solution de mélange afin d'initier la réaction d'hydrolyse-condensation tout en gardant le processus de sonification. Après filtration et lavage, le gel de silice recueilli présente une texture nanoparticulaire avec une distribution granulométrique homogène et une surface spécifique de 697 m<sup>2</sup>/g.

##### III.4.3.2. Technique de séchage à lit fluidisé

L'aérogel de silice a été synthétisé à partir des cendres de schiste bitumineux (OSA) via un séchage à pression ambiante [173]. Les cendres de schiste bitumineux ont été brûlées et lessivées avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis traités à l'aide d'une solution de NaOH pour produire du silicate de sodium. Le gel de silice est obtenu après neutralisation avec une solution d'acide. Ce gel a ensuite été séché par fluidification et également à l'aide d'un four pour obtenir des aérogels de silice avec une densité de 0,0775 g/cm<sup>3</sup>, surface spécifique de 789 m<sup>2</sup>/g et un volume de pores cumulé de 2,77 cm<sup>3</sup>/g.

#### III.5. Quelques applications de la silice

L'industrie liée à la production de la silice présente un intérêt économique majeur et fournit de nombreux produits aux applications industrielles très variées dont certaines à la pointe des nouvelles technologies, du fait des propriétés physiques et chimiques particulières

des différentes formes de silice, naturelles ou synthétiques. On distingue deux classes d'utilisations industrielles qui dépendent de la nature et la forme de la silice.

#### III.5.1. Industries utilisant des silices naturelles

Parmi les applications des silices naturelles, on trouve celles qui reposent sur les ressources géologiques en sables siliceux et qui constituent la matière première la plus importante en volume pour plusieurs secteurs d'activités industrielles. Les principales filières industrielles utilisant les sables de silice ou la silice extraite des carrières sont :

- **L'industrie verrière** : Les sables de silice sont utilisés pour la fabrication de toutes sortes de verres (verres plats, verres creux, verres optiques) et les verres technologiques à haute performance qui servent pour l'aéronautique ou pour la fabrication de fibres optiques ou de panneaux solaires [186, 187].

- **Fonderie** : Les sables de silice sont aussi utilisés en fonderie pour le moulage et le noyautage des pièces en métal, puisque la silice possède un point de fusion supérieur à celui de la plupart des métaux [188].

- **L'industrie électrométallurgique** : La silice naturelle est utilisée pour la production de ferrosilicium (FeSi), de silicium métal (Si) et de carbure de silicium (SiC). Ces matériaux servent de base à de nombreux produits minéraux ou organiques utilisés dans diverses industries : en métallurgie et en alliage avec Al, Fe, Mg..., pour la fabrication de panneaux photovoltaïques et en électronique [189, 190].

- **Les domaines de filtration et fracturation** : Les sables siliceux calibrés sont utilisés pour la filtration et la purification des eaux usées ou naturelles, ainsi que pour la fracturation hydraulique des roches dans les puits de forages d'eau, de gaz, de pétrole et en géothermie, ainsi que plus récemment dans la production des "gaz de schistes" [191, 192].

- **Le secteur des BTP** : Les sables siliceux sont utilisés dans la confection de bétons et des produits de construction comme les produits agglomérés et comme additif siliceux pour les cimenteries.

- **L'industrie des céramiques et dérivés** : Les sables de silice sont également employés dans l'industrie des céramiques et sanitaires. La silice intervient comme fondant pour économiser l'énergie lors du frittage des céramiques, vitrifiant pour donner un aspect vitreux aux sanitaires ou dégraissant pour réduire la plasticité et les risques de fissures des céramiques à la cuisson.

### III.5.2. Autres applications de la silice naturelle

La silice naturelle joue un rôle important comme charge de renforcement dans de nombreux produits industriels de grande utilité, tels que :

- Les plastiques et polymères, pour augmenter leurs capacités thermiques et la résistance aux chocs;
- Les peintures, pour améliorer leur fluidité, leur résistance par son inertie aux attaques d'agents chimiques, et donc leur durabilité ;
- Les caoutchoucs pour pneumatiques, pour renforcer et augmenter l'adhérence, en diminuant la résistance au roulement ;
- Comme supports dans les compléments alimentaires (alimentation animale) ;
- La silice rentre également comme charge minérale dans la composition des pâtes dentifrices, des résines, des enduits, des colles, des polyester, des mastics, des vernis et des encres.

### III.5.3. Industrie chimique de la silice

La silice est une matière première de base dans plusieurs secteurs d'industrie. La silice utilisée est dans la majorité amorphe synthétique et différents procédés de fabrication ont été reportés dans la littérature. L'importance de la silice amorphe synthétique vient du fait qu'elle possède des propriétés intéressantes de surface, à savoir, sa réactivité, ses interactions physico-chimiques avec plusieurs espèces environnantes et ses propriétés d'adsorption. Certaines applications des formes de silice sont déjà évoquées dans les paragraphes précédents. Nous donnons, dans ce qui suit quelques autres applications non signalées antérieurement.

#### III.5.3.1. Domaine de la catalyse

Les silices synthétiques, en particulier celles présentant des structures mésoporeuses sont très étudiées en catalyse hétérogène [193-195]. Elles viennent remplacer les zéolithes, qui sont des matériaux microporeux, dans plusieurs procédés catalytiques existants. En effet, les zéolithes possèdent une limitation majeure en raison de la taille de leurs micropores qui est généralement inférieure à 1.2 nm. Des améliorations ont été apportées à la synthèse des zéolithes mais leurs porosités non uniformes qui s'ajoutent à leurs stabilités chimiques et thermiques demeurent toujours en question dans certains processus catalytiques.

La fonctionnalisation de la surface des silices par divers groupements organiques tels que les organosilanes, les espèces amines ou l'acide sulfonique a élargi le champ de leurs applications et de nombreuses réactions catalytiques à caractère industriel ont vu le jour afin

d'élaborer de nouveaux produits de grande utilité commerciale. Parmi les réactions étudiées, on peut citer la fonctionnalisation de la silice par les acides pour l'acétylation du glycérol en vue de produire des additifs pour les biocarburants [196, 197]. Il y a également les silices modifiées par des composés organiques. Ces matériaux hybrides ont été testés dans des réactions nucléophiles comme la réaction de substitution des halogénures par l'ion cyanure, l'alkylation du malononitrile et du phénylacétonitrile (PAN) par des halogénures et la synthèse de PAN alkylé avec du chlorure de benzyle en présence de cyanure de sodium [198]. Ces catalyseurs ont aussi été testés dans la production de biodiesel [199].

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les silices mésoporeuses se déclinent sous de nombreuses familles, qui se différencient par la taille et la distribution des structures de pores qu'elles abritent dans la matrice siliceuse amorphe (lamellaires, cubiques, hexagonales,...) [200, 201]. Ces matériaux constituent une grande classe de catalyseurs dans le domaine pétrochimique et raffinage du pétrole et ses dérivés à cause de leurs grandes acidités et stabilités chimiques et thermiques [202-204].

D'autre part, les silices mésoporeuses peuvent jouer un rôle important comme supports de dispersion de phases actives dans plusieurs applications catalytiques. Ainsi, la formulation des catalyseurs à base d'oxydes d'éléments de transition et/ou d'espèces métalliques supportés sur les silices ont largement été utilisés dans les procédés d'hydrogénation, déshydrogénation, oxydation et réduction....., et les exemples sont très nombreux dans la littérature [205-207].

En photocatalyse, les silices mésoporeuses ont été rapportées être de bons candidats dans le traitement aqueux des effluents et peuvent concurrencées le photocatalyseur classique  $\text{TiO}_2$  [208]. Ces silices peuvent également servir comme supports potentiels de  $\text{TiO}_2$  dans plusieurs procédés de traitement des eaux [209].

#### III.5.3.2. Domaine des nanotechnologies

Les nanotechnologies ou les nanosciences utilisent de la matière à l'échelle nanométrique et connaissent un essor explosif grâce aux développements de méthodes de synthèse des nanoparticules, récemment mis au point. Elles promettent des progrès remarquables dans plusieurs domaines notamment dans la médecine, les nanomatériaux, l'électronique, l'énergie ou les technologies de l'information.

Les nanosilices constituent une famille de silices amorphes, dotée de plusieurs caractéristiques particulières qui peuvent répondre aux différentes exigences de l'industrie moderne. Ainsi, Les silices mésoporeuses, sous formes de couches minces, ont été utilisées

pour produire des matériaux hybrides à des fins de l'électronique et l'optoélectronique, puisqu'elles présentent de faibles constantes diélectriques [210,211]. On les retrouve également dans les applications optiques pour la manufacture des verres, filtres anti-UV, les piles solaires.... [212-214].

Dans le domaine de la nanomédecine, les silices mésoporeuses constituent une révolution radicale des produits thérapeutiques et sont largement étudiées grâce à leurs inerties biologiques et leurs dégradations dans le corps. Elles sont employées comme marqueurs fluorescents pour l'imagerie médicale, afin de visualiser et poursuivre le développement des tumeurs cancéreux (métastase) et, comme agents de délivrance contrôlée de médicaments à caractère anticancéreux. Ainsi, les nanosilices permettent d'encapsuler les molécules actives dans leurs structures poreuses et elles les véhiculent vers la cible sans détérioration de l'organisme [215-218].

Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation des supports de silice mésoporeuse comme catalyseurs dans la synthèse d'éléments nutritifs et comme capteurs pour la détection de produits malsains est très demandée pour la fabrication d'aliments fonctionnels et de films pour l'emballage alimentaire [219]. Les nanosilices sont aussi de grandes utilités comme additifs, pour la conservation d'aliments et comme compléments nutritionnels entrant dans plusieurs produits de consommation [220, 221].

**Références bibliographiques**

- [1] C. J. Mitchell, A. J. Bloodworth. Evaluation of pumice from Costa Rica as lightweight aggregate. Report WG/89/21R, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham 1989.
- [2] A. G. Whitham, R. S. J. Sparks. Pumice. *B. Volcanol.* 1986;48(4):209-223.
- [3] H. Paulick, G. Franz. The color of pumice: case study on a trachytic fall deposit, Meidob volcanic field, Sudan. *B. Volcanol.* 1997;59(3):171-185.
- [4] P. F. Challinor. An evaluation of pumice, unloaded clinoptilolite and nutrient loaded clinoptilolite zeolites, as plant growth substrates in the intensive production of long season glasshouse crops. Doctoral dissertation. University of Plymouth. Royaume-Uni 2003.
- [5] A. Newton. Ocean-transported pumice in the North Atlantic. Doctoral dissertation. University of Edinburgh. Royaume-Uni 2000.
- [6] Pumice: 2019 World Market Review and Forecast to 2028. Merchant Research and consulting Ltd. 2019.
- [7] S. Tait, R. Thomas, J. Gardner, C. Jaupart. Constraints on cooling rates and permeabilities of pumice in an explosive eruption jet from colour and magnetic mineralogy. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 1998;86(1-4):79-91.
- [8] M. B. Aregu, S. L. Asfaw, M. M. Khan. Identification of two low-cost and locally available filter media (pumice and scoria) for removal of hazardous pollutants from tannery wastewater. *Environ. Syst. Res.* 2018. doi.org/10.1186/s40068-018-0112-2.
- [9] F. Akbal. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *J. Colloid Inter. Sci.* 2005;286(2):455-458.
- [10] A. R. Kul, V. Benek, A. Selçuk, N. Onursal. Using Natural Stone Pumice in Van Region on Adsorption of Some Textile Dyes. *J. Turkish Chem. Soc. Sect. Chem.* 2017;4(2):525-536.
- [11] M. Kitis, S. S. Kaplan, E. Karakaya, N. O. Yigit, G. Civelekoglu. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere* 2007;66(1):130-138.

- [12] M. Tapan, Z. Yalçın, O. İçelli, H. Kara, S. Orak, A. Özvan, T. Depci. Effect of physical, chemical and electro-kinetic properties of pumice samples on radiation shielding properties of pumice material. *Ann. Nucl. Energy* 2014;65:290-298.
- [13] G. H. Safari, M. Zarrabi, M. Hoseini, H. Kamani, J. Jaafari, A. H. Mahvi. Trends of natural and acid-engineered pumice onto phosphorus ions in aquatic environment: adsorbent preparation, characterization, and kinetic and equilibrium modeling. *Desalin. Water Treat.* 2015;54(11):3031-3043.
- [14] T. Liu, Z. L. Wang, X. Yan, B. Zhang. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: pumice-supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 2014;245:34-40.
- [15] B. Ersoy, A. Sariisik, S. Dikmen, G. Sariisik. Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. *Powder Technol.* 2010;197(1-2):129-135.
- [16] A. Gök, F. Göde, B. E. Türkaslan. Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite. *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 2006;133(1-3):20-25.
- [17] B. Farizoglu, A. Nuhoglu, E. Yildiz, B. Keskinler. The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtr. Separate.* 2003;40(3):41-47.
- [18] M. Estanqueiro, G. Bossolani, H. M. Amaral, J. Conceição, D. Santos, J. B. Silva, C. Gomes, J. M. S. Lobo. Characterizing and evaluating the effectiveness of volcanic pumice exfoliants. *Cosmet. Toiletries* 2012;127(11):780-792.
- [19] C. J. Duffin. History of the pharmaceutical use of pumice. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 2012;375(1):157-169.
- [20] U. Sahin, O. Anapali. Addition of pumice affects physical properties of soil used for container grown plants. *Agric. Conspec. Sci.* 2006;71(2):59-64.
- [21] E. Marinou, A. Chrysargyris, N. Tzortzakis. Use of sawdust, coco soil and pumice in hydroponically grown strawberry. *Plant Soil Environ.* 2013;59(10):452-459.
- [22] G. A. Boertje. Chemical and physical characteristics of pumice as a growing medium. *Acta Hortic.* 1995;401:85-87.

- [23] K. M. A. Hossain, M. Lachemi. Design, strength, durability and fire resistance of lightweight concrete with pumice aggregate. *ACI Mater. J.* 2007;104(5):449-457.
- [24] K. M. A. Hossain. Potential use of volcanic pumice as a construction material. *J. Mater. Civil Eng.* 2004;16(6):573-577.
- [25] M. S. Elmaghraby, H. S. Mekky, M. A. Serry. Light weight insulating concrete based on natural pumice aggregate. *Interceram* 2012;61(6):354-357.
- [26] R. S. Muralitharan, V. Ramasamy. Basic properties of pumice aggregate. *Int. J. Earth Sci. Eng.* 2015;08(04):256-258.
- [27] P. Lura, D. P. Bentz, D. A. Lange, K. Kovler, A. Bentur. Pumice aggregates for internal water curing. In *Proceeding of International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A tribute to Arnon Bentur*. RILEM Publications SARL Evanston, IL, March 22-24, 2004:137-151.
- [28] K. N. Njau, R. J. Minja, J. H. Katima. Pumice soil as potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. *Water Sci. Technol.* 2003;48(5):85-92.
- [29] B. Bardakçı, N. Kaya, T. Kalaycı. Anisidine adsorption on Co-supported pumice. *Environ. Earth Sci.* 2013;70(2):849-856.
- [30] M. R. Panuccio, A. Sorgona, M. Rizzo, G. Cacco. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *J. Environ. Man.* 2009; 90(1):364-374.
- [31] S. S. K. Bekaroglua, N. O. Yigit, T. Karanfilb, M. Kitis. The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles. *J. Hazard. Mater.* 2010;183(1-3):389-394.
- [32] N. Moraci, P. S. Calabro. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *J. Environ. Man.* 2010;91(11):2336-2341.
- [33] M. R. Samarghandi, M. Zarrabi, A. Amrane, G. H. Safari, S. Bashiri. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 2012;9(1):9.

- [34] Pumex UK Ltd. Brochure of pumice as used in water and wastewater treatments. Pumex UK Ltd, Newcastle-under-Lyme, Staffs. England 2000.
- [35] W. Wohanka, H. Lendtke, M. Luebke. Optimization of slowfiltration as a means for disinfecting nutrient solutions. *Acta. Hortic.* 1999;2:539-543.
- [36] F. O. Akbal, N. Akdemir, A. N. Onar. FT-IR spectroscopic detection of pesticides after sorption onto modified pumice. *Talanta* 2000;53(1):131-135.
- [37] F. Gurbuz, G. A. Codd. Microcystin removal by a naturally-occurring substance: pumice. *B. Environ. Contam. Tox.* 2008;81(3):323-327.
- [38] F. Gurbuz, Ş. Ceylan, M. Odabaşı, G. A. Codd. Hepatotoxic microcystin removal using pumice embedded monolithic composite cryogel as an alternative water treatment method. *Water Res.* 2016;90:337-343.
- [39] M. Kitis, E. Karakaya, N. O. Yigit, G. Civelekoglu, A. Akcil. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Res.* 2005;39(8):1652-1662.
- [40] L. Yuan, J. Shen, Z. Chen, Y. Liu. Pumice-catalyzed ozonation degradation of p-chloronitrobenzene in aqueous solution. *Appl. Catal. B-Environ.* 2012;117:414-419.
- [41] A. Brito, R. Larraz, R. Arvelo, M. T. Garcia, M. E. Borges, M. E. Pumice as catalyst in the Claus reaction. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000;130:2663-2668.
- [42] G. Neri, G. Rizzo, L. De Luca, F. Corigliano, I. Arrigo, A. Donato. Zeolitized-pumice as a new support for hydrogenation catalysts. *Catal. Commun.* 2008;9(11-12):2085-2089.
- [43] F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia, G. Deganello. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 2000;24(3-4):265-273.
- [44] A. Alver, A. Kılıç. Catalytic ozonation by iron coated pumice for the degradation of natural organic matters. *Catalysts* 2018;8(5):219. doi.org/10.3390/catal8050219.
- [45] H. Paul, R. Cristina, T. Harper. Cientifica, nanoporous materials. London, UK 2003.
- [46] G. Q. Lu, X. S. Zhao. Nanoporous materials: Science and engineering (Series of chemical engineering). Imperial college Press, London 2004.

- [47] J. Jiang, R. Babarao, Z. Hu. Molecular simulations for energy, environmental and pharmaceutical applications of nanoporous materials: from zeolites, metal-organic frameworks to protein crystals. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(7):3599-3612.
- [48] B. Yilmaz, U. Müller. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Top. Catal.* 2009;52(6-7):888-895.
- [49] K. Ishizak, S. Komarneni, M. Nanko. *Porous Materials: Process technology and applications.* Kluwer Academic Publishers, Boston 1998.
- [50] S. H. Sulaiman. Water permeability and carbonation on foamed concrete. Doctoral dissertation. University Tun Hussein Onn Malaysia 2011.
- [51] J. Rouquerol, D. Avnir, D. H. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, K. K. Unger. Guidelines for the characterization of porous solids. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994;87:1-9.
- [52] Q. Xu. *Nanoporous materials: synthesis and applications.* CRC press 2013.
- [53] X. S. Zhao, G. Q. Lu. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. *J. Phys. Chem. B* 1998;102(9):1556-1561.
- [54] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, L. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. International union of pure and applied chemistry physical chemistry division reporting physisorption data for gas/solids systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985;57(4):603-619.
- [55] P. Behrens. Mesoporous inorganic solids. *Adv. Mater.* 1993;5(2):127-132.
- [56] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus Jr, M. E. Davis. A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening. *Nature* 1996;381(6580):295-298.
- [57] J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach, W. Schwieger. Zeolite/aluminium composite adsorbents for application in adsorption refrigeration. *Int. J. Energy Res.* 2009;33(13):1233-1249.
- [58] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites. *Chem. Mater.* 1999;11(3):795-805.

- [59] J. D. Gale, N. J. Henson. Derivation of interatomic potentials for microporous aluminophosphates from the structure and properties of berlinite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994;90(20):3175-3179.
- [60] T. Sano, Y. Oumi. Mesoporous silica as nanoreactor for olefin polymerization. *Catal. Surv. Asia* 2004;8(4):295-304.
- [61] M. Halma, K. A. D. de Freitas Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of anionic iron (III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem* 2009;310(1-2):42-50.
- [62] U. Ciesla, F. Schuth. Ordered mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* 1999;27(2-3):131-149.
- [63] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 1997;97(6):2373-2419.
- [64] F. Roquerol, J. Roquerol, K. Sing. General conclusions and recommendations, adsorption by powders and porous solids. Elsevier, London, 1999;493-447.
- [65] U. Müller. Inorganic structural chemistry, Wiley, New York, 1996.
- [66] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartini. *Nanochemistry, A chemical approach to Nanomaterials* 2nd ed., RCS Publishing, Cambridge, UK, 2015.
- [67] P. C. D. C. on Colloid, L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001). *Micropor. Mesopor. Mat* 2003;58(1):3-13.
- [68] Q. Cai, Z. S. Luo, W. Q. Pang, Y. W. Fan, X. H. Chen, F. Z. Cui. Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium. *Chem. Mater.* 2001;13(2):258-263.
- [69] X. Fan, M. K. Park, C. Xia, R. Advincula. Surface structural characterization and mechanical testing by nanoindentation measurements of hybrid polymer/clay nanostructured multilayer films. *J. Mater. Res.* 2002;17(7):1622-1633.

- [70] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky. Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores. *Chem. Mater.* 2000;12(3):686-696.
- [71] M. Beretta. Nanostructured mesoporous materials obtained by template synthesis and controlled shape replica. Doctoral dissertation. University of Milano - Bicocca 2009.
- [72] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* 1993;5(12):1694-1696.
- [73] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Van der Pool. Process for producing low-bulk density silica. U. S. Patent No 3.556.725, 1971.
- [74] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *B. Chem. Soc. Jpn.* 1990;63(4):988-992.
- [75] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from layered polysilicate. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1993;(8):680-682.
- [76] J. S. Beck. Method for synthesizing mesoporous crystalline material. U.S. Patent No 5.057.296, 1991.
- [77] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(27):10834-10843.
- [78] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992;359(6397):710-712.
- [79] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli. Brevet USA N° 5102643, 1992.
- [80] F. Schuth, W. Schmidt. Microporous and mesoporous materials. *Adv. Matter.* 2002;14(9):629-638.

- [81] L. Raehm, J-O. Durand. Techniques de l'ingénieur, reference NM 4050, 2009.
- [82] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions. Chem. Commun. 2000;0(13):1145-1146.
- [83] Z. A. ALothman. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. Materials 2012;5(12):2874-2902.
- [84] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky. Generalized synthesis of periodic surfactant/ inorganic composite materials. Nature 1994;368:317- 321.
- [85] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays. Chem. Mater. 1994,6(8):1176-1191.
- [86] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Nature 1994;368(6469):321-323.
- [87] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. Science 1995;267(5199):865-867.
- [88] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia. Mesoporous alumina molecular sieves. Angew. Chem. Int. Ed 1996;35(10):1102-1105.
- [89] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. Science 1995,269(5228):1242-1244.
- [90] H. Bouhali. Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques: influence des conditions de synthèse. Doctoral dissertation. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella 2016.
- [91] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science 1998, 279(5350):548-552.

- [92] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998;120(24):6024-6036.
- [93] J. L. Blin, A. Léonard, B. L. Su. Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylenecetyl ether and TMOS. *Chem. Mater.* 2001;13(10):3542-3553.
- [94] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. Liu. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. *J. Am. Chem. Soc.* 2003;125(3):821-829.
- [95] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao. Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer. *Chem. Commun.* 2000;(7):575-576.
- [96] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. V. D. Puil, Th. Maschmeyer. A new templating method for three-dimensional mesopore networks. *Chem. Commun.* 2001;0(8):713-714.
- [97] Y. Wan, D. Zhao. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* 2007;107(7):2821-2860.
- [98] A. Benhamou. Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux. Doctoral dissertation. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la Technologie d'Oran 2010.
- [99] D. Kumar, K. Schumacher, C. D. F. von Hohenesche, M. Grun, K. K. Unger. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: Their synthesis and characterisation. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2001;187-188:109-116.
- [100] S. Wang. Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009;117(1-2):1-9.
- [101] S. Wang, H. Li. Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006;97(1-3):21-26.
- [102] T. Ukmar, O. Planinsek. Ordered mesoporous silicates as matrices for controlled release of drugs. *Acta Pharm.* 2010;60(4):373-385.

- [103] S. A. Babgshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavia. Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Sufactants. *Science* 1995;269(5228):1242-1244.
- [104] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin. Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.* 1996;100(45):17718-17721.
- [105] Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky. Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional Hexagonal array. *Science* 1995;268(5215):1324-1327.
- [106] D. Zhao, W. Zhou, Y. Wan. Ordered mesoporous materials. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, ISBN 3527647899, Germany 2013.
- [107] K. S. Kim, M. Park, T. W. Kim, J. E. Kim, D. Papoulis, S. Komarneni, J. Choi. Adsorbate-dependent uptake behavior of topographically bi-functionalized ordered mesoporous silica materials. *J. Porous Mater.* 2015;22(5):1297-1303.
- [108] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* 2003;27(1):73-79.
- [109] J. A. Lercher, S. Kaliaguine, O. C. Gobin. SBA-16 Materials synthesis, diffusion and sorption properties. Technical University of Munich: Munich, Germany 2006.
- [110] F. Kleitz, D. Liu, M. A. Gopinathan, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo. Large cage face-centered-cubic Fm3m mesoporous silica: synthesis and structure. *J. Phys. Chem. B* 2003;107(51):14296-14300.
- [111] J. R. Kalbasi, A. Zirakbash. Synthesis, characterization and drug release studies of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/KIT-5 nanocomposite as an innovative organic-inorganic hybrid carrier system. *RSC Adv.* 2015;5(16):12463-12471.
- [112] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavia. Tailoring the framework and textural mesoporous of HMS molecular sieves through and electrically neutral ( $S^{0-}$ ) assembly pathway. *Chem. Mater* 1997;9(11):2491-2498.
- [113] S. Inagaki, S. Grun, Y. Fukushima, O. Terasaki. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxides in their framework. *J. Am. Chem. Soc.* 1999;121(41):9611-9614.

- [114] S. Glasauer, J. Friedl, U. Schwertmann. Properties of goethites prepared under acidic and basic conditions in the presence of silicate. *J. Colloid Interf. Sci.* 1999;216(1):106-115.
- [115] J. L. Holm, O. J. Kleppa, E. F. Westrum Jr. Thermodynamics of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070 K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 1967;31(12):2289-2307.
- [116] C. B. Sclar, A. P. Young, L. C. Carrison, C. M. Schwartz. Synthesis and optical crystallography, of stishovite, a very high pressure polymorph of SiO<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.* 1962;67(10):4049-4054.
- [117] Z. Zhang, Y. Xiao, J. Voncken, Y. Yang, R. Boom, N. Wang, Z. Zou. Phase equilibria in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> system. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011;94(9):3088-3093.
- [118] D. A. Bradley, R. P. Hugtenburg, A. Nisbet, A. T. A. Rahman, F. Issa, N. M. Noor, A. Alalawi. Review of doped silica glass optical fibre: their TL properties and potential applications in radiation therapy dosimetry. *Appl. Radiat. Isotopes* 2012;71:2-11.
- [119] I. Fanderlik (Eds.). Silica glass and its application. *Glass Sci. Technol.* 1991;11:2-304
- [120] E. F. Vansant, P. V. D. Voort, K. C. Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995;93:3-556
- [121] N. N. Ghosh, P. Prarnnik. Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel technique. *J. Nanostruct. Mater.* 1997;8(8):1041-1047.
- [122] N. Nedjari. Etude du vieillissement de silices pyrogéniques à taux d'humidité relative variables. Doctoral dissertation. Université de Haute Alsace-Mulhouse 2012.
- [123] C. P. Heanley, J. K. Williams, T. Fukunishi, T. Matsuoka. U.S. Patent No. 5,376,767. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office 1994.
- [124] M. J. Shannag. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. *Cement Concrete Comp.* 2000;22(6):399-406.
- [125] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interf. Sci.* 1968;26(1):62-69.

- [126] J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G. Q. Lu. Extension of the Stöber Method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;123(26):6069-6073.
- [127] S. K. Wason, H. S. Katz, J. V. Mileski. *Synthetic Silicas. Handbook of fillers for plastics* 1987:165-201.
- [128] W. O. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann. *Silica. Wiley: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2000;32:422-498.
- [129] F. Parmentier, J. Persello. Silice de précipitation hydrophobe, son procédé de préparation et son application au renforcement des élastomères silicones. European patent n° EP 0 287 418 A1, 1988.
- [130] A. M. Buckley, M. Greenblatt. The sol-gel preparation of silica gels. *J. Chem. Educ.* 1994;71(7):599-602.
- [131] M. J. Wirth, H. O. Fatunmbi. Horizontal polymerization of mixed trifunctional silanes on silica. 2. Application to chromatographic silica gel. *Anal. Chem.* 1993;65(6):822-826.
- [132] H. Steinwandter. Contributions to silica gel application in pesticide residue analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1982;312(4):342-345.
- [133] M. S. Tsai. The study of formation colloidal silica via sodium silicate. *Mater. Sci. Eng. B* 2004;106(1):52-55.
- [134] A. Van Blaaderen, A. Vrij. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir* 1992;8(12):2921-2931.
- [135] G. Kolbe. Das komplexe chemische Verhalten der Kieselsäure. Doctoral dissertation, Jena, Germany 1956.
- [136] L. L. Hench, J. K. West. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990;90(1):33-72.
- [137] C. Brinker, G. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic Press, Inc.: New York, NY, USA 1990.

- [138] H. E. Bergna, W. O. Roberts (Eds.). Colloidal silica: fundamentals and applications. CRC Press 2005.
- [139] H. Yang, Y. Zhu. A high performance glucose biosensor enhanced via nanosized SiO<sub>2</sub>. Anal. Chi. Acta. 2005;554(1-2):92-97.
- [140] M. J. Percy, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes. Synthesis of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites prepared using commercial alcoholic silica sols. Langmuir 2004;20(6):2184-2190.
- [141] S. Maeda, R. Corradi, S. P. Armes. Synthesis and characterization of carboxylic acid-functionalized polypyrrole-silica microparticles. Macromolécules 1995;28(8):2905-2911.
- [142] E. Bae, S. Chah, J. Yi. Preparation and characterization of ceramic hollow microspheres for heavy metal ion removal in wastewater. J. Colloid Interf. Sci. 2000;230(2):367-376.
- [143] C. C. Payne. U.S. Patent No. 4,588,421. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office 1986.
- [144] J. Duchet. Système modèle polyéthylène/verre: rôle de chaînes connectrices greffées sur l'adhésion. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard, Lyon I 1996.
- [145] L. T. Zhuravlev. The Surface chemistry of amorphous silica. Colloid. Surface. A 2000;173(1-3):1-38.
- [146] J. J. Fripiat, J. Uytterhoeven. Hydroxyl content in silica gel "Aerosil". J. Phys. Chem. 1962;66(5):800-805.
- [147] J. Uytterhoeven, M. Sleex, J. J. Fripiat. Le comportement thermique des gels de silice. 1. evolution de l'état d'hydratation et de la teneur en hydroxyles de constitution. Bull. Soc. Chim. Fr. 1965;6:1800.
- [148] A. P. Legrand. Introduction à la résonnance magnétique nucléaire haute résolution dans les solides: principe, possibilités, limitations. J. Chim. Phys. 1987;84(10):1203-1215.
- [149] J. N. Paquien. Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon 2003.

- [150] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem. B* 1997;101(33):6525-6531.
- [151] I. Izquierdo-Barba, L. Ruiz-Gonzalez, J. C. Doadrio, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi. Tissue regeneration: A new property of mesoporous materials. *Solid State Sci.* 2005;7(8):983-989.
- [152] P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, K. C. Vrancken, E. F. Vansant. Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991;87(24):3899-3905.
- [153] S. Migliorini. Agents de couplage et surfaces modèles de silice suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilanes sur silicium oxydé. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, France 2000.
- [154] A. C. Zettlemoyer, H. H. Hsing. Water on organosilanes-treated silica surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 1977;58(2):263-274.
- [155] V. M. Gun'Ko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, J. P. Blitz. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. *J. Colloid Interf. Sci.* 2000;228(1):157-170.
- [155] P. Hajji, L. David, J. F. Gérard, J. P. Pascault, G. Vigier. Synthesis, structure and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1999;37(22):3172-3187.
- [156] I. S. Chuang, D. R. Kinney, G. E. Maciel. Interior hydroxyls of the silica gel system as studied by silicon-29 CP-MAS NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 1993;115(19):8695-8705.
- [157] S. Leonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, A. P. Legrand. Silicon-29 NMR study of silica. *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(16):6412-6418.
- [158] J. P. Blitz, R. S. Murthy, D. E. Leyden. Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* 1987;109(23):7141-7145.

- [159] M. A. Ramos, M. H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M. M. Figueiredo. Physical and chemical characterisation of some silicas and silica derivaives. Powder Technol. 1998;99(1):79-85.
- [160] I. S. Chuang, G. E. Maciel. Probing hydrogen bonding and the local environment of silanols on silica surfaces via nuclear spin cross polarization dynamics. J. Am. Chem. Soc. 1996;118(2):401-406.
- [161] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J. P. Gallas, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet. Hydroxyls of silica powders. Adv. Colloid Interfac. 1990;33(2-4):91-330.
- [162] SNOWTEX ®. Nissan Chemical America Corporation.
- [163] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell, J. A. Hockey. Surface hydroxylation of silica. J. Phys. Chem. 1969;73(11):3947-3953.
- [164] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis. OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. Langmuir 2003;19(1):160-165.
- [165] K. Fischer. A new method for the titrimetric determination of the water content of liquids and solids. Angew. Chem. 1935;48:394-396.
- [166] J. F. Brown Jr. The polycondensation of phenylsilanetriol. J. Am. Chem. Soc. 1965;87(19):4317-4324.
- [167] G. W. Sears. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. Anal. Chem. 1956;28(12):1981-1983.
- [168] R.K. Iler. The chemistry of silica. Wiley, New York 1979.
- [169] M. Etienne, A. Walcarius. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. Talanta 2003;59(6):1173-1188.
- [170] C. Despas. Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques. Thèse de Doctorat de l'Université H. Poincaré, Nancy I 1998.

- [171] M. Kaur. Synthesis and characterization of nanosilica particles from rice husk and its effect on soil microbes and vegetative growth in tomato. Doctoral dissertation. Punjab Agricultural University Ludhiana 2016.
- [172] M. Sarikaya, T. Depci, R. Aydogmus, A. Yucel, N. Kizilkaya. Production of Nano Amorphous SiO<sub>2</sub> from Malatya Pyrophyllite. *Iop C. Ser. Earth Env.* 2016;44(5):052004.
- [173] G. M. Gao, D. R. Liu, H. F. Zou, L. C. Zou, S. C. Gan. Preparation of silica aerogel from oil shale ash by fluidized bed drying. *Powder Technol.* 2010;197(3):283-287
- [174] S. Rungrodnimitthach, W. Phokhanusai, N. Sungkhaho. Preparation of silica gel from rice husk ash using microwave heating. *J. Met. Mat. Miner.* 2009;19(2):45-50.
- [175] W. Wang, J. C. Martin, N. Zhang, C. Ma, A. Han, L. Sun. Harvesting silica nanoparticles from rice husks. *J. Nanopart. Res.* 2011;13:6981-6990.
- [176] N. Thuadaij, A. Nuntiya. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. *Chiang Mai J. Sci.* 2008;35(1):206-211.
- [177] V. Bansal, A. Ahmad, M. Sastry. Fungus-mediated biotransformation of amorphous silica in rice husk to nanocrystalline silica. *J. Am. Chem. Soc.* 2006;128(43):14059-14066.
- [178] S. R. Kamath, A. Proctor. Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. *Cereal Chem.* 1998;75(4):484-487.
- [179] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Schultz. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technol.* 2000;73:257-262.
- [180] S. Azat, A. V. Korobeinyk, K. Moustakas, V. J. Inglezakis. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *J. Clean. Prod.* 2019;217:352-359.
- [181] T. N. Ang, G. C. Ngoh, A. S. M. Chua. Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk. *Bioresource Technol.* 2013;135:116-119.
- [182] K. Amutha, R. Ravibaskar, G. Sivakumar. Extraction, synthesis and characterization of nanosilica from rice husk Ash. *Inter. J. Nanotech. App.* 2010;4(1):61-66.
- [183] M. Sarikaya, M. D. Turan, R. Aydogmus, A. Yucel, N. Kizilkaya, T. Depci. Extraction of meso-pores amorphous SiO<sub>2</sub> from van pumice. *Curr. Phys. Chem.* 2017;7(4):301-304.

- [184] A. Mourhly, M. Khachani, A. El-Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, S. Arsalane. The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock. *Nanomater. Nanotechnol.* 2015;5:1-7.
- [185] G. M. Gao, H. F. Zou, S. C. Gan, Z. J. Liu, B. C. An, J. J. Xu, G. H. Li. Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash. *Powder Technol.* 2009;191(1-2):47-51.
- [186] M. Douay, W. X. Xie, T. Taunay, P. Bernage, P. Niay, P. Cordier, B. Poumellec, L. Dong, J. F. Bayon, H. Poignat, E. Delevaque. Densification involved in the UV-based photosensitivity of silica glasses and optical fibers. *J. Lightwave Technol.* 1997;15(8):1329-1342.
- [187] J. Deubener, G. Hensch, A. Moiseev, H. Bornhöft. Glasses for solar energy conversion systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29(7):1203-1210.
- [188] O. S. Fayomi, O. O. Ajayi. Suitability of local binder compositional variation on silica sand for foundry core-making. *Int. J. Phys. Sci.* 2011;6(8):1940-1946.
- [189] R. V. Krishnarao, M. M. Godkhindi. Distribution of silica in rice husks and its effect on the formation of silicon carbide. *Ceram. Int.* 1992;18(4):243-249.
- [190] N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Sci. Rep.* 2013;3:1919.
- [191] E. J. Esswein, M. Breitenstein, J. Snawder, M. Kiefer, W. K. Sieber. Occupational exposures to respirable crystalline silica during hydraulic fracturing. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2013;10(7):347-356.
- [192] E. Soyer, Ö. Akgiray, N. Ö., Eldem, A. M. Saatçı. On the use of crushed recycled glass instead of silica sand in dual-media filters. *Clean-Soil Air Water* 2013;41(4):325-332.
- [193] T. Mashmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature* 1995;378(6553):159-162.
- [194] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age. *Adv. Mater.* 2000;12(19):1403-1419

- [195] F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo. Advanced porous materials: New developments and emerging trends. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005;82(3):227-239.
- [196] J. A. Melero, R. Van Grieken, G. Morales, M. Paniagua. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energ. Fuel.* 2007;21(3):1782-1791.
- [197] J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal. A-Gen* 2008;346(1-2):44-51.
- [198] R. H. Jin, Y. Kurusu. Functionalization of silica and its use as a catalyst: Application of the modified silica for several nucleophilic reactions. *J. Mol. Catal.* 1992;73(2):215-224.
- [199] G. N. Shao, R. Sheikh, A. Hilonga, J. E. Lee, Y. H. Park, H. T. Kim. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors. *Chem. Eng. J.* 2013;215:600-607.
- [200] I. Honma, H. S. Zhou, D. Kundu, A. Endo. Structural control of surfactant-templated hexagonal, cubic, and lamellar mesoporous silicate thin films prepared by spin-casting. *Adv. Mater.* 2000;12(20):529-1533.
- [201] P. C. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films. *Chem. Mater.* 2002;14(8):3284-3294.
- [202] K. K. Castro, A. A. Paulino, E. F. Silva, T. Chellappa, M. B. Lago, V. J. Fernandes Jr, A. S. Araujo. Effect of the AL-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR). *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011;106(3):759-762.
- [203] K. K. Castro, A. L. Figueiredo, A. D. Gondim, A. C. Coriolano, A. P. Alves, V. J. Fernandes, A. S. Araujo. Pyrolysis of atmospheric residue of petroleum (ATR) using AlSBA-15 mesoporous material by TG and Py-GC/MS. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014;117(2):953-959.
- [204] A. C. Coriolano, G. F. Barbosa, C. K. Alberto, R. C. Delgado, K. K. Castro, A. S. Araujo. Catalytic processing of atmospheric residue of petroleum over AlSBA-15 nanomaterials with different acidity. *Pet. Sci. Technol.* 2016;34(7):627-632.

- [205] B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, A. Khan, I. Ganesh. Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2007;265(1-2):276-282.
- [206] A. Parmaliana, V. Sokolovskii, F. Arena, F. Frusteri, D. Miceli. Propane oxidative dehydrogenation on silica based oxide catalysts. *Catal. Lett.* 1996;40(1-2):105-108.
- [207] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen. Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions. *Adv. Funct. Mater.* 2012;22(17):3634-3640.
- [208] E. P. Ferreira-Neto, S. Ullah, M. B. Simões, A. P. Perissinotto, F. S. de Vicente, P. L. M. Noeske, S. J. L. Ribeiro, U. P. Rodrigues-Filho. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> core@ shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Colloid. Surface. A* 2019;570:293-305.
- [209] N. Negishi, M. Sugawara, Y. Miyazaki, Y. Hirami, S. Koura. Effect of dissolved silica on photocatalytic water purification with a TiO<sub>2</sub> ceramic catalyst. *Water Res.* 2019;150:40-46.
- [210] K. J. Chao, P. H. Liu, K. Y. Huang. Thin films of mesoporous silica: characterization and applications. *C-R. Chim.* 2005;8(3-4):727-739.
- [211] W. A. Adams, M. G. Bakker, T. I. Quickenden. Photovoltaic properties of ordered mesoporous silica thin film electrodes encapsulating titanium dioxide particles. *J. Photochem. Photobiol. A* 2006;181(2-3):166-173.
- [212] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schuth. Room temperature growth of mesoporous silica fibers: A new high-surface-area optical waveguide. *Adv. Mater* 1997;9(12):974-978.
- [213] I. Kinski, H. Gies, F. marlow, Ordered and disordered pNA molecules in mesoporous MCM-41. *Zeolites* 1997;19(5-6):375-381
- [214] M. Matheron. Films mésoporeux hybrides organiques-inorganiques: Synthèse, organisation des pores et application en optique ophtalmique. Thèse de doctorat. Ecole polytechnique, France 2005.

- [215] M. Vallet Regi, A. Ramila, R. P. Del Real, J. Pérez Pariente. A new property of MCM-41: drug delivery system. *Chem. Mater.* 2001;13(2):308-311.
- [216] J. Lu, M. Liong, J. I. Zink, F. Tamanoi. Mesoporous silica nanoparticles as a delivery system for hydrophobic anticancer drugs. *Small* 2007;3(8):1341-1346.
- [217] G. Zheng, R. Zhao, A. Xu Z. Shen, X. Chen, J. Shao. Co-delivery of sorafenib and siVEGF based on mesoporous silica nanoparticles for ASGPR mediated targeted HCC therapy. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2018;111:492-502.
- [218] R. Narayan, U. Nayak, A. Raichur, S. Garg. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics* 2018;10(3):118. doi.org/10.3390/pharmaceutics10030118.
- [219] A. Bernardos, L. Kouřimská. Applications of mesoporous silica materials in food-a review. *Czech J. Food Sci.* 2013;31(2):99-107
- [220] R. Peters, E. Kramer, A. G. Oomen, Z. E. Herrera Rivera, G. Oegema, P. C. Tromp, R. Fokkink, A. Rietveld, H. J. P. Marvin, S. Weigel, A. A. C. M. Peijnenburg, H. Bouwmeester. Presence of nano-sized silica during in vitro digestion of foods containing silica as a food additive. *ACS Nano* 2012;6(3):2441-2451.
- [221] Y. W. Zhang, M. K. Tiwari, M. Jeya, J. K. Lee. Covalent immobilization of recombinant *Rhizobium etli* CFN42 xylitol dehydrogenase onto modified silica nanoparticles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;90(2):499-507.

---

## **DEUXIEME PARTIE:**

### **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## **Chapitre IV:**

# **The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO<sub>2</sub> from Local Pumice Rock**

*Nanomaterials and Nanotechnology*

# NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY



**The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO<sub>2</sub> from Local Pumice Rock**

Asmaa Mourhly<sup>1</sup>, Mariam Khachani<sup>1</sup>, Adnane El Hamidi<sup>1</sup>, Mohammed Kacimi<sup>1</sup>, Mohammed Halim<sup>1</sup> and Said Aarsalane<sup>1\*</sup>

*1 Laboratory of Materials, Catalysis and Environment (CNRST-URAC 26), University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Rabat, Morocco.*

\*Corresponding author(s): E-mail: [pr.saidarsalane@gmail.com](mailto:pr.saidarsalane@gmail.com)

(Received 18 August 2015; Accepted 23 November 2015)

**Abstract**

Pumice is a porous volcanic rock containing a significant proportion of silica and alumina, and which has a low iron content. This natural, silica-rich material attracts wide attention because of its applications in adsorption processes, heterogeneous catalysis and nanotechnology. In this contribution, the white amorphous silica nanoparticles were extracted using an optimized alkaline treatment and an acid precipitation process using grey pumice powder. The isolated amorphous silica SiO<sub>2</sub> was characterized via X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Transmission Electronic Microscopy (TEM-EDS), N<sub>2</sub> adsorption/desorption measurements and simultaneous Thermal Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA). The obtained results indicated that the nanosilica powder was successfully prepared via the acidbase route with a predominantly amorphous mesoporous structure having a high surface area (422 m<sup>2</sup>/g). The TEM images exhibited relatively homogeneous dispersed nanosilica particles with small sizes about 5-15 nm, in accordance with XRD data. Thermal analysis of the silica powder under air atmosphere showed total mass losses of 6.5%, with endothermic effects corresponding to the removal of water molecules and the OH of silanol groups contained in the material. The investigations performed in this work have indicated that there is great scope for pumice exploitation as a rawmaterial in the production of amorphous silica nanopowder on large scale.

**Keywords:** Pumice rock, Amorphous silica, Nanoparticles, Surface area

## **1. Introduction**

Pumice is a cheap and abundant vesicular rock of volcanic origin, formed by the combination of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at variable proportions. It can be found in many regions of the world and has been used as a raw material in several fields, such as an adsorbent in environmental applications [1], an additive in the cement industry [2], a low-cost reinforced filler and filter materials [3]. The natural variability of pumice's composition allows for a wide range of physical and chemical properties, which provides the opportunity for upgrading this mineral resource. It can be utilized to obtain various synthetic zeolites with open framework structures, using hydrothermal and sol-gel processes [4-6].

Recently, the production of silica from cheap raw materials has attracted much attention because it is more economical than conventional methods, which are based on the synthesis of pure silica from tetraethyl-orthosilicate (TEOS) using the sol-gel process [7, 8] or from quartz sand by alkaline-melting at high temperature [9]. Nevertheless, the commercial methods remain very expensive and energy intensive.

Natural perlite is one of the cost-effective raw materials that have been used for extracting non-crystalline silica with high reactivity. Two distinct forms have been isolated, depending on the process conditions. The first form is aggregated particles of colloidal dimensions and the second is fine-powder amorphous silica with a large surface area, obtained by coagulation of particles from an aqueous solution [10]. Both materials have many potential applications, such as catalyst supports [11, 12], in pharmaceuticals [13], in vegetable-oil refining [14] and in thin films or coatings for electronic and optical materials [15, 16].

Another efficient way to produce amorphous silica based on the low-temperature alkali extraction method has been used on agricultural and industrial wastes such as fly ash [17], rice-husk ash [18, 19] and biomass [20]. The advantage of the method is to reduce solid wastes generated by various industries by transforming them into useful products. In addition, the alkali treatment gives rise to controlled particles of nanosilica with adjustable porosity and a large surface area, which are valued in heterogeneous catalysis and actual technological uses.

The present work is a contribution to the production of economical amorphous silica, which will be used in the second part of this research as a support catalyst for the dry reforming of methane at an ambient pressure for hydrogen production. This paper deals with the extraction method of amorphous silica material from local pumice rock, which is abundantly available in many parts of Morocco, by using acid-base leaching. This easy and effective procedure leads to the production of nanosilica materials with special properties. In order to identify the main

physicochemical characteristics of extracted silica, it was examined by X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and thermal analysis. Identification of the particles texture and morphology was performed using MET-EDS microscopy, and the surface area was measured via the BET method.

## **2. Experimental section**

### *2.1 Materials*

The material used for the synthesis of porous silica is a natural pumice rock obtained from the Middle Atlas Mountains region in the south of Morocco. The light grey colour of this raw material is due to the presence of iron species. All chemical reagents with the highest available purity, including NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl, were supplied by Merck and used as received without further purification.

### *2.2 Preparation of pumice*

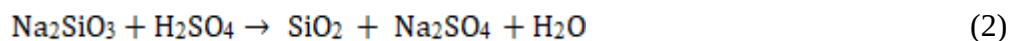
First, natural pumice rock was washed several times with distilled water before use, in order to remove any impurities, dried overnight at 90 °C to evaporate the moisture and then crushed in a mortar. The crushed pumice was ground well and passed through a 180 µm sieve for chemical and mineralogical analyses, then washed and thermally activated at 500 °C for three hours.

### *2.3 Nanosilica extraction*

A simple and effective, optimized chemical process is described for extracting silica from pumice powder. Mixed with 150 ml of NaOH (3M) were 2.5 g of pumice, in a 250 ml neck flask equipped with a reflux condenser. The mixture was maintained at a constant heat (100 °C) and stirred at 300 rpm for 24 hours to dissolve the silica and produce sodium silicate. The resulting slurry was then filtered through an ashless filter (Whatman N° 41) and washed with the minimum necessary amount of boiled distilled water. Silica starts to precipitate when the pH of the mixture falls to less than 10; thus, the acidic conditions were maintained until the complete precipitation of silica was achieved. An acidification and neutralization of the transparent filtrate solution was performed to form a silica gel; therefore, the solution was titrated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5M) to pH 7 while being stirred vigorously. The soft, white aqua gel that formed was allowed to stand at room temperature for 24 hours, before being filtered and washed with distilled water to remove the sulphate salt. The solid residue was dried at 80 °C for 24 hours. To purify the silica from the soluble minerals Al, Ca, Fe and Mg, the powder was refluxed with a solution of hydrochloric acid HCl (1M) at 110 °C for three hours. The suspension was filtered and washed with copious amount of distilled water, and oven-dried at

110 °C overnight. Calcination at 800 °C for two hours using a muffle furnace was the last step of the process, in which a fine silica powder was obtained with an excellent mass yield of 94%. The colour of pumice powder after treatment was changed from light grey to a white colour.

The chemical equations involved in the process of synthesizing silica powder are:



### 3. Characterization of samples

To investigate and check the characteristics of the pumice powder and extracted silica, X-Ray Diffraction (XRD) data were collected at room temperature using an X-ray diffractometer (Siemens D 500) with copper anticathode radiation ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.541838 \text{ \AA}$ ) at  $2\theta$  from 10 to 90°. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were obtained on a Vertex 70 spectrometer equipped with a Digitec detector, via the conventional KBr pellet method. The samples were scanned in transmission mode with  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution, at the range of 4000 to  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Transmission Electronic Microscopy (TEM-EDS) micrographs were obtained with a Tecnai G2 (produced by the produce by the FEI company) operating at 120 kV with 0.35nm resolution, and which was equipped with an EDS micro-analyser. Before analysis, the sample was dispersed in ethanol, then deposited onto a copper grid and dehydrated under a vacuum. X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF, Panalytical Epsilon 5) was applied to determine the chemical bulk composition of the raw materials. The Brunauer-Emmett Teller (BET) surface area, pore size and pore volume of materials were analysed using a nitrogen adsorption-desorption instrument (the Micromeritics Tristar II 3020 porosimeter). Samples were measured after degassing at 100 °C for three hours. The porosity and pore-size distribution was calculated using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) analyses were carried out using a Labsys<sup>TM</sup> Evo (1F) Setaram apparatus. An initial mass of the sample, about  $10 \pm 0.4 \text{ mg}$ , was placed in an alumina crucible. The measurements were conducted under nonisothermal conditions in air atmosphere (60 ml/min) from an ambient temperature up to 900 °C, using a heating rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ .

## 4. Results and discussion

### 4.1 Chemical analysis

The chemical and phase compositions of the raw pumice powder are given in Table 1. As

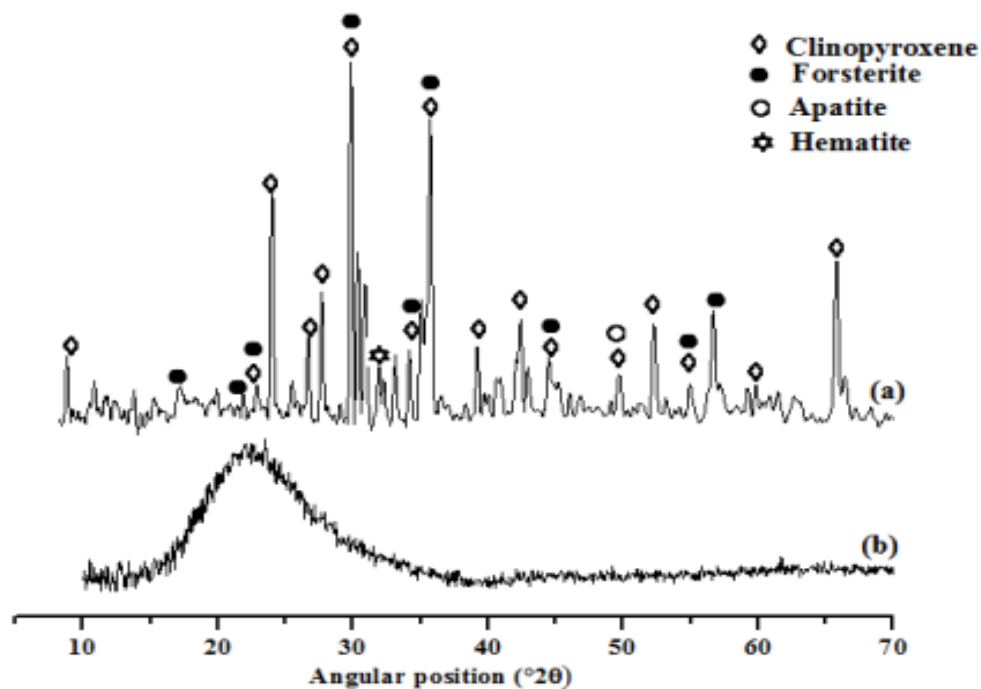
result of chemical analysis, the main components were discovered to be SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the average amounts of 48% and 14.9%, respectively. Moreover, an appreciable iron oxide content (6.71%) is observed, which is compatible with the grey colour of the raw pumice [21]. Other oxides have also been detected, such as MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO and K<sub>2</sub>O.

| Oxide         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Others | L.O.I |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|--------|-------|
| Pumice (wt %) | 48               | 14.9                           | 8.34 | 8.18              | 5.70 | 6.71                           | 1.84             | 0.62   | 5.71  |

**Table 1.** Chemical composition of pumice determined by X-ray fluorescence

#### 4.2 XRD measurement analysis

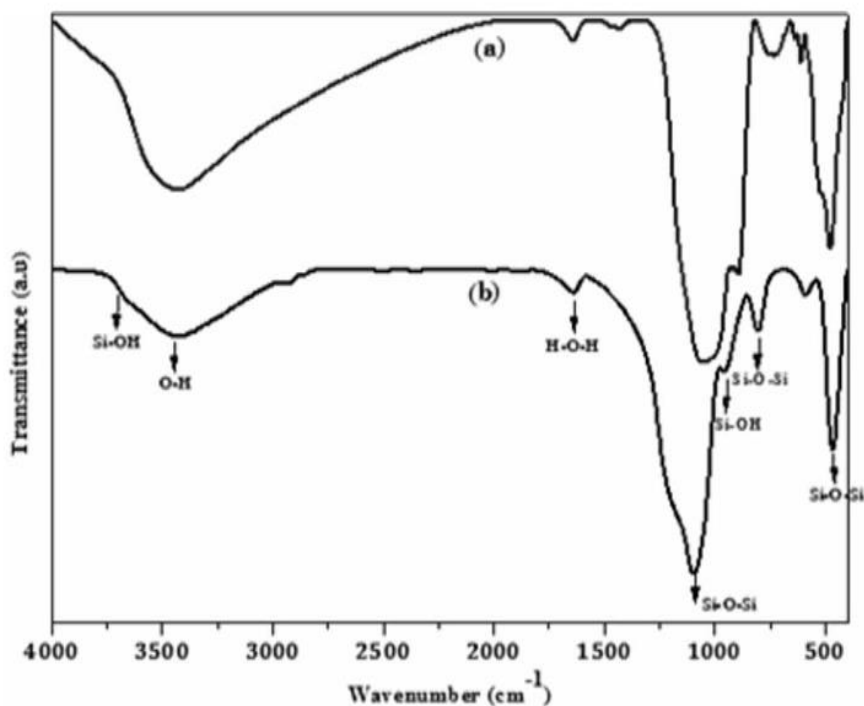
Figure 1 displays the X-ray diffraction patterns of the pumice raw material and extracted silica calcined at 800 °C for two hours. The figure shows that the untreated pumice contains crystalline minerals (Figure 1 (a)), such as clinopyroxene (diopside, augite or basanite types), forsterite and other minerals in small quantities, such as apatite and hematite [1, 22-25]. The strong broad hump, between 15 and 30° (2θ) (Figure 1 (b)) indicates that the silica SiO<sub>2</sub> that was extracted from the pumice powder is amorphous and that no crystalline structure appeared [7, 9, 15]. Furthermore, the absence of peaks indicating possible impurities, such as sodium sulphate and other alkaline earth metals, confirmed the high purity of the derived silica.



**Figure 1.** X-ray diffractograms of pumice (a) and amorphous silica (b)

#### 4.3 FTIR spectroscopy analysis

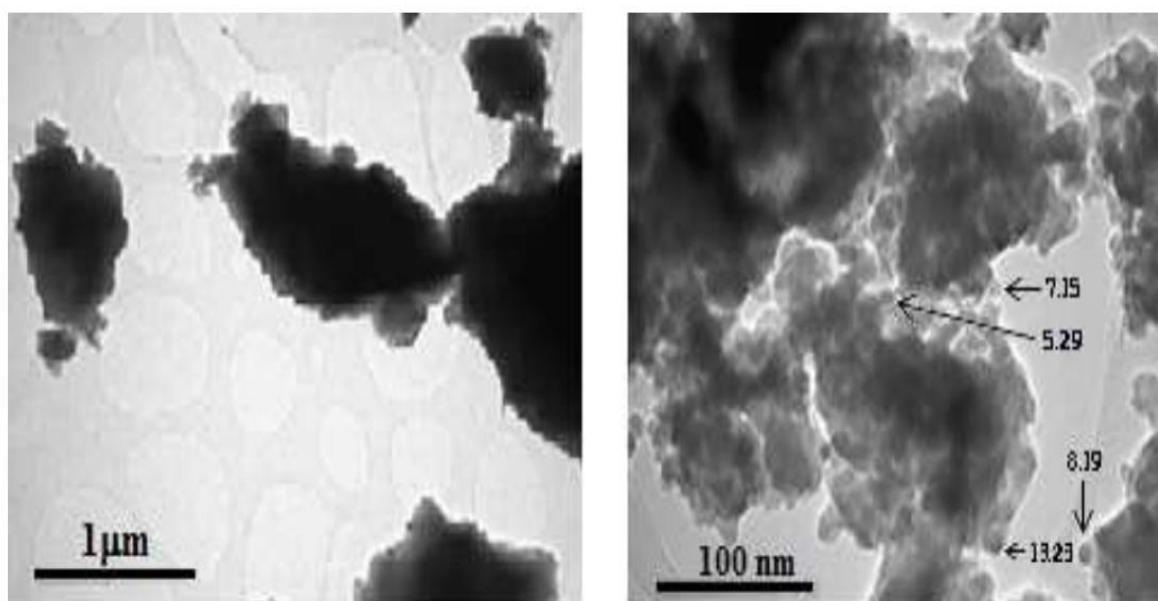
Figure 2 exhibits the FTIR spectra of raw pumice and extracted amorphous silica obtained after calcination at 800 °C for two hours. In Figure 2 (a), the broadening band that can be observed between 1300 and 820 cm<sup>-1</sup> is assigned to different mineral oxides present in the pumice material. The narrow band centred at 1039 cm<sup>-1</sup> may be attributed to the presence of silica. This band confirms the highest percentage of silica in the pumice [1], which is further confirmed by chemical analysis (Table 1). The predominant band at 1101 cm<sup>-1</sup> and the shoulder at 1193 cm<sup>-1</sup> in Figure 2 (b) are associated with asymmetric stretching-vibrations of siloxane  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ . The presence of bands at 470 cm<sup>-1</sup> and 810 cm<sup>-1</sup> was due to the presence of symmetric siloxane groups  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ . The existence of a band at 950 cm<sup>-1</sup> is associated with Si-OH groups; this band's existence is due to high concentrations of silanol groups with smaller particle sizes [26]. The shoulder appeared at 3750 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of hydrogen bonds that resulted from interaction between the silanol groups (Si-OH) located at the surface of the nanosilica material [27]. In both materials, the band located at 1640 cm<sup>-1</sup> is attributed to the O-H bending vibration of the adsorbed molecular water and its corresponding stretching vibration at 3456 cm<sup>-1</sup>. The presence of water molecules in Figure 2 (b) shows that the chemical formula of amorphous silica is close to that of SiO<sub>x</sub>.yH<sub>2</sub>O. These data gave clear evidence that the extracted amorphous silica from pumice by a base-acid treatment could be a chemically reactive method suitable for catalyst preparations [28].



**Figure 2.** FTIR spectra of pumice (a) and amorphous silica (b)

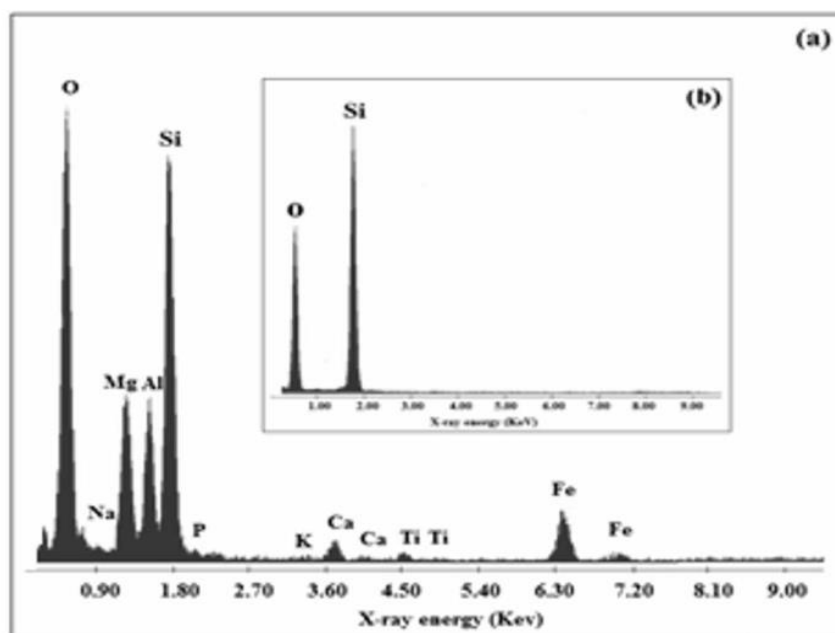
#### 4.4 TEM-EDS microscopy

The surface morphologies of raw pumice and extracted silica calcined at 800 °C for two hours are displayed in Figure 3. Analysis of TEM micrographs illustrates that particles of silica were formed via the acid-base treatment, and that they show a relatively homogenous distribution with spheroidal shapes (Figure 3 (b)). The particle sizes of extracted silica are of a nanometric scale, with diameters in the range of 5-15 nm. The observed diffuse ring pattern is indicative of an amorphous phase consisting of nanosilica. In contrast, the surface morphology of pumice is characterized by the presence of large particles with heterogeneous sizes ranging from 1  $\mu$ m to quite a few nanometres (Figure 3 (a)). These particles have different geometric patterns.



**Figure 3.** TEM micrographs of (a) pumice and (b) nanosilica particles

The EDS data of pumice show the presence of different chemical elements (Figure 4 (a), Table 2), which is in accordance with the XRF and XRD analyses results. The EDS profile of nanosilica particles (Figure 4 (b)) contained (predominantly) the elements of Si and O with a molar ratio of 1.8, which is very close to the stoichiometric ratio 2 of natural silica. This means that the base-acid chemical route has a beneficial effect on the removal of all minerals and impurities from pumice. The EDS, FTIR and XRD results gave clear evidence as to the high purity of amorphous silica extracted from pumice.



**Figure 4.** EDS analysis of (a) pumice and (b) extracted nanosilica

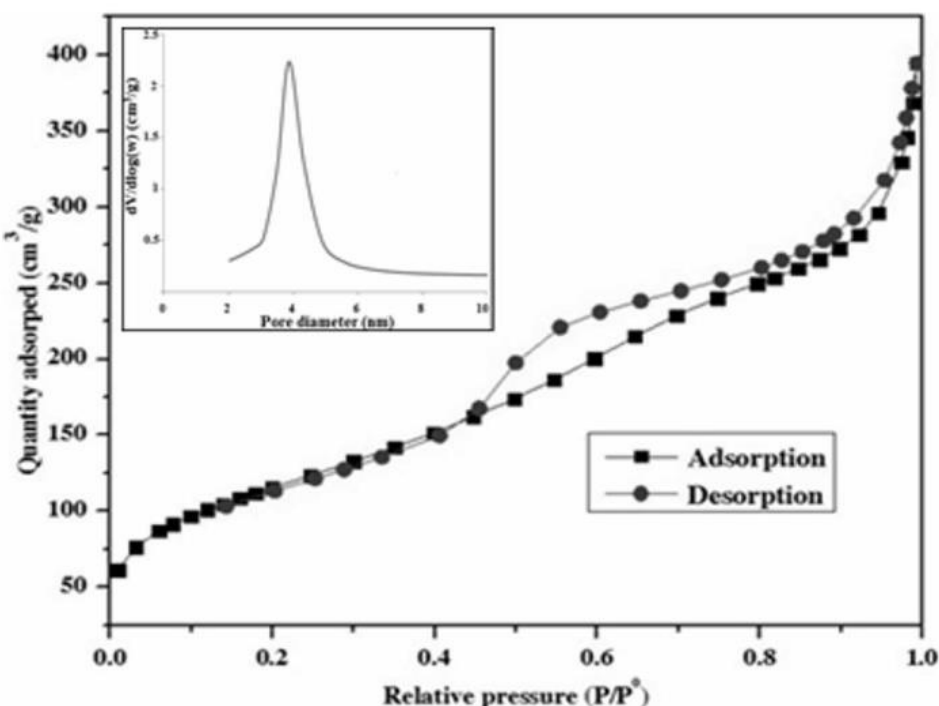
| Elements | Pumice |       | Silica |       |
|----------|--------|-------|--------|-------|
|          | Wt %   | At %  | Wt %   | At %  |
| O        | 24.73  | 6.4   | 34.0   | 46.9  |
| Na       | 2.7    | 2.7   | -      | -     |
| Mg       | 19.9   | 19.3  | -      | -     |
| Al       | 13.0   | 11.4  | -      | -     |
| Si       | 30.7   | 25.8  | 66.0   | 53.1  |
| P        | 0.6    | 0.5   | -      | -     |
| K        | 0.0    | 0.0   | -      | -     |
| Ca       | 1.6    | 0.9   | -      | -     |
| Ti       | 0.6    | 0.3   | -      | -     |
| Fe       | 6.2    | 2.6   | -      | -     |
| Total    | 100.0  | 100.0 | 100.0  | 100.0 |

**Table 2.** Elemental analysis of pumice and silica determined by EDS

#### 4.5 Textural properties

Both the nitrogen adsorption/desorption measurements at 77 K of the extracted nanosilica powder that was calcined at 800 °C for two hours and the pore-size distribution calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method using a desorption isotherm are shown in Figure 5. The shape of the isotherms is of a typical IV, with a hysteresis loop representative of mesoporosity, as based on the IUPAC classification [29]. However, this loop does not show any limiting adsorption at a relatively high pressure ( $P/P^0$ ), which implied that the silica

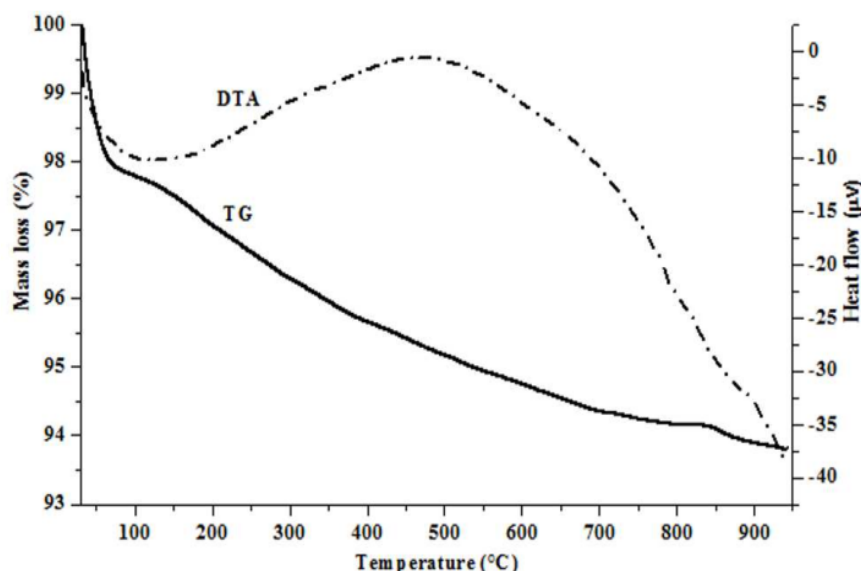
contains slit-shaped pores formed by non-rigid aggregate particles and no pore networks -thus satisfying the main requirements of the BJH method [30, 31]. This result suggests that silica spheres contain an abundance of mesopores. Figure 5 (inset) revealed that silica has narrow pore-size distribution, with diameters ranging from 2 to 6 nm and an average of 5.5 nm, while the cumulative pore volume of 0.645 exceeds that reported for silica nanoparticles (0.195 cm<sup>3</sup>/g) derived from rice straw ash [32] and commercial silica (0.220 cm<sup>3</sup>/g). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of silica powder is 422 m<sup>2</sup>/g. This particular surface area is much higher than that of commercial silica at 327 m<sup>2</sup>/g, as well as the 120-288 m<sup>2</sup>/g surface area reported for the silica nanoparticles derived from rice husk [9, 33].



**Figure 5.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K of nanosilica particles

#### 4.6 Thermal decomposition characteristics

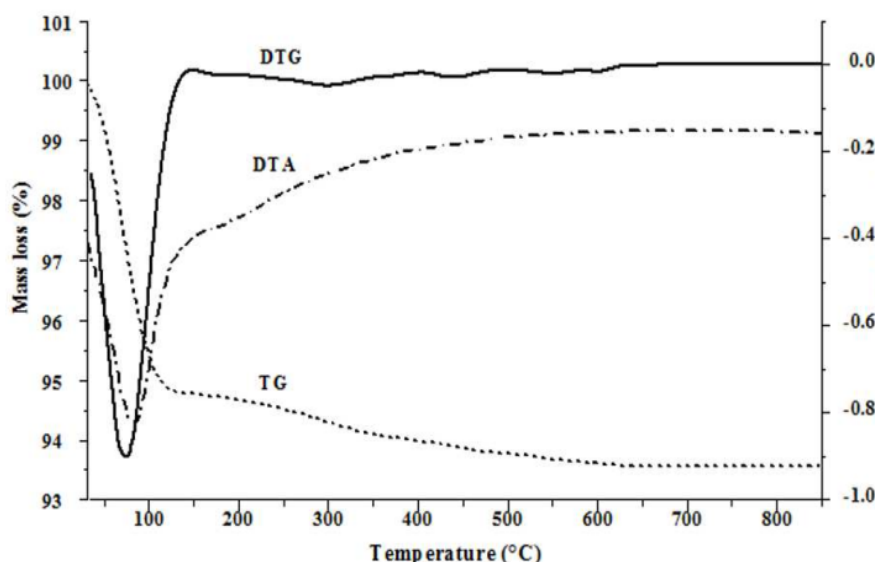
Figures 6 and 7 illustrate the thermal behaviour of raw pumice and nanosilica powder calcined at 800 °C for two hours, at a heating rate of 10°C/min under air atmosphere with a flow rate of 60 ml/min. In Figure 6, the observable weight loss of about 6% between 30 and 900 °C, with a broad endothermic effect at low temperatures, is due to the removal of moisture as well as that of OH species linked to metal oxides and volatile organic impurities present in small proportions. This result is compatible with XRF analysis (the L.O.I. is 5.71%). A previous thermal analysis study reported that at around 900°C pumice becomes soft and melts completely around 1200 °C, which means that pumice can retain its thermal stability until it reaches 900°C [21].



**Figure 6.** TG-DTA thermograms of raw pumice powder

As shown in Figure 7, a DTA thermogram of silica powder showed an intensive endothermic reaction in the range of 30-150 °C and a shoulder at temperatures beyond 200 °C.

These peaks are correlated to the loss of physically adsorbed water from the surface (5.2%) and chemically adsorbed water bonded to Si-OH (1.3%) through the hydrogen bond, which corresponds well with the previous results [16]. The total weight loss of pure silica material established from TG analysis is 6.5%.



**Figure 7.** TG-DTG-DTA thermograms of nanosilica powder

Based on results we obtained via TEM-EDS microscopy and TGA analysis, and according to work by I.M. Briman et al., when studying the impact of pore-surface composition on water confined in porous silica [34], the standard chemical formula of synthesized silica can be

determined to be SiO<sub>1.78</sub>(OH)<sub>0.45</sub>.

## **5. Conclusion**

Highly pure nanosilica powder was obtained via a simple alkaline treatment of cheap local pumice, which contains an appreciable amount of silicates as mineral materials. During the process, the conversion of pumice powder into silica reaches a rate of 94%. This constitutes an important and efficient method for preparing nanosilica with mesoporosity (a pore distribution of 2-6 nm) and a large surface area (422 m<sup>2</sup>/g), which can be easily produced on a large scale. The FTIR and XRD techniques were confirmed as able to produce amorphous silica with high purity and showed the presence of siloxane and silanol groups. The size and morphology of silica particles were analysed by TEM-EDS microscopy, which indicated that they are dominated by spheroidal geometry, with diameters of 5-15 nm. The thermal analysis (TG-DTA) of raw pumice was found to be in accordance with XRF analysis, and showed that silica powder contains water molecules bonded physically and chemically to its surface by silanol groups via the hydrogen bond. The amorphous characteristic of the silica, its large surface area and fine particle size, combined with its low production cost, makes it an ideal candidate for use as a support in catalysis for hydrogen production. The catalytic measurements of hydrogen production via the dry, reforming reaction of methane are in progress.

## **6. Acknowledgements**

This research was supported financially by the University of Mohammed V, Morocco under the Project No. SCH 04/09, and by the Hassan II Academy of Science and Technology, Morocco.

## **7. References**

- [1] Sepehr M N, Zarrabi M, Kazemian H, Amrane A, Yaghmaian K, Ghaffari H R (2013) Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems. *Applied Surface Science* 274:295-305. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.042.
- [2] Tapan M, Yalçın Z, İçelli O, Kara H, Orak S, Özvan A, Depci T (2014) Effect of physical, chemical and electro-kinetic properties of pumice samples on radiation shielding properties of pumice material. *Annals of Nuclear Energy* 65:290-298. DOI: 10.1016/j.anucene.2013.11.021.

- [3] Al-Naaymi T A, Ali M A (2013) Chemical physical and geotechnical properties comparison between scoria and pumice deposits in Dhamar-Rada volcanic field-SW Yemen. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 7:116-124.
- [4] Ottanà R, Saija LM, Burriesci N, Giordano N (1982) Hydrothermal synthesis of zeolites from pumice in alkaline and saline environment. *Zeolites* 2:295-298. DOI: 10.1016/S0144-2449(82)80073-0.
- [5] Burriesci N, Arcoraci C, Giordano N, Antonucci P L (1985) Zeolites from pumice and tuff as evaluation of pozzolanic cement constituents. *Zeolites* 5:96-100. DOI: 10.1016/0144-2449(85)90080-6.
- [6] Johnson CD, Worrall F (2007) Zeolitisation of pumice-microporous materials on macroporous support structures derived from natural materials. *Journal of Materials Chemistry* 17:476-484. DOI: 10.1039/B610865B.
- [7] Singh L P, Agarwal S K, Bhattacharyya S K, Sharma U, Ahalawat S (2011) Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomaterials and Nanotechnology* 1:44-51. DOI: 10.5772/50950.
- [8] Essien E R, Olaniyi O A, Adams L A, Shaibu R O (2012) Sol-gel-derived porous silica: economic synthesis and characterization. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11:976-981. DOI: 10.4236/jmmce.2012.1110098.
- [9] Lu P, Hsieh Y Lo (2012) Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology* 225:149-155. DOI:10.1016/j.powtec.2012.04.002.
- [10] Srivastava K, Shringi N, Devra V, Rani A (2015) A facile method for production of amorphous silica from perlite under microwave irradiation, *International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research* 4:18-24. DOI: 10.1016/j.apr.2009.03.008.
- [11] Rani A, Sanal S, Jacob T, Jacob G, Desy P K, Mani-varnan N K (2014) Silica nano particles synthesized from boiler spent ash: value addition to an industrial waste. *Chemistry and Materials Research* 6:93-99.
- [12] Shen Y, Zhao P, Shao Q (2014) Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Materials* 188:46-76. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.01.005.

- [13] Rani K M, Palanisamy P N, Sivakumar P (2014) Synthesis and characterization of amorphous nanosilica from biomass ash. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science* 2:71-76.
- [14] Kalapathy U, Proctor A, Shultz J (2002) An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 85:285-289. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00116-5.
- [15] Kalapathy U, Proctor A, Shultz J (2000) A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 73:257-262. DOI: 10.1016/S0140-6701(01)80487-2.
- [16] Todorova E V, Chernev G E, Djambazov S P (2014) Structure and properties of functionalized porous silica hybrid materials. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials* 4:35-43. DOI: 10.4236/ojinm.2014.43006.
- [17] Moreno N, Querol X, Plana F, Andres J M, Janssen M, Nugteren H (2002) Pure zeolite synthesis from silica extracted from coal fly ashes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77:274-279. DOI: 10.1002/jctb.578.
- [18] Thuadaij N, Nuntiya A (2008) Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. *Chiang Mai Journal of Science* 35:206-211.
- [19] Patil R, Dongre R, Meshram J (2014) Preparation of silica powder from rice husk. *Journal of Applied Chemistry*. 27:26-29.
- [20] Adam F, Chew T S, Andas J (2011) A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 59:580-583. DOI: 10.1007/s10971-011-2531-7.
- [21] Ersoy B, Sariisik A, Dikmen S, Sariisik G (2010) Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. *Powder Technology* 197:129-135. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.09.005.
- [22] Nasser S, Heidari M (2012) Evaluation and comparison of aluminum coated-pumice and zeolite in arsenic removal from water resources. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 9:256-268. DOI: 10.1186/1735-2746-9-38.

- [23] Mahvi A H, Heibati B, Mesdaghinia A, Yari A R (2012) Fluoride adsorption by pumice from aqueous solutions. *E-Journal of Chemistry* 9:1843-1853. DOI: 10.1155/2012/581459.
- [24] Tapan M (2014) Use of pumice and scoria aggregates for controlling alkali silica reaction. *Physico-chemical Problems of Minerals Processing* 50:467-475.
- [25] Cekova B, Pavlovski B, Spasev D, Reka A (2013) Structural examinations of natural raw materials pumice and trepel from republic of Macedonia: Balkan Mineral Processing Congress, Bulgaria p. 73-75.
- [26] Rahman I A, Vejayakumaran P, Sipaut C S, Ismail J, Chee C K (2009) Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 114:328-332. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.068.
- [27] Yang J, Wang E (2006) Reaction of water on silica surfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 10:33-39. DOI: 10.1016/j.cossms. 2006.02.001.
- [28] Lai C Y (2013) Mesoporous nanomaterials applications in catalysis. *Journal of Thermodynamics & Catalysis* 5:1-3. DOI: 10.4172/2157-7544.1000e124.
- [29] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniewska T (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57:603-619. DOI: 10.1351/ pac198557040603.
- [30] Horikawa T, Do D D, Nicholson D (2011) Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 169:40-58. DOI: 10.1016/j.cis.2011.08.003.
- [31] Cendrowski K, Chen X, Zielinska B, Kalenczuk R J, Rummeli M H, Büchner B, Klingeler R, Borowiak-Palen E (2011) Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania. *Journal of Nanoparticle Research* 13:5899-5908. DOI: 10.1007/s11051-011-0307-1.
- [32] Hessian MM, Rashad MM, Zaky RR, Abdel-Aal EA, El-Barawy KA (2009) Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 162:14-21.

DOI: 10.1016/j.mseb.2009.01.029.

- [33] Zhang H, Zhao X, Ding X, Lei H, Chen X, An D, Li Y, Wang Z (2010) A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk. *Bioresource Technology* 101:1263-1267. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.09.045.
- [34] Briman I M, Rébiscoul D, Diat O, Zanotti JM, Jollivet P, Barboux P, Gin S (2012) Impact of pore size and pore surface composition on the dynamics of confined water in highly ordered porous silica. *Journal of Physical Chemistry C* 116:7021-7028. DOI: 10.1021/jp3001898.S

## **Chapitre V:**

# **Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design**

*Microchemical Journal*





## Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design

Asmaa Mourhly<sup>a</sup>, Fayssal Jhilal<sup>b</sup>, Adnane El Hamidi<sup>a</sup>, Mohammed Halim<sup>a</sup> and Said Arsalane<sup>a,\*</sup>

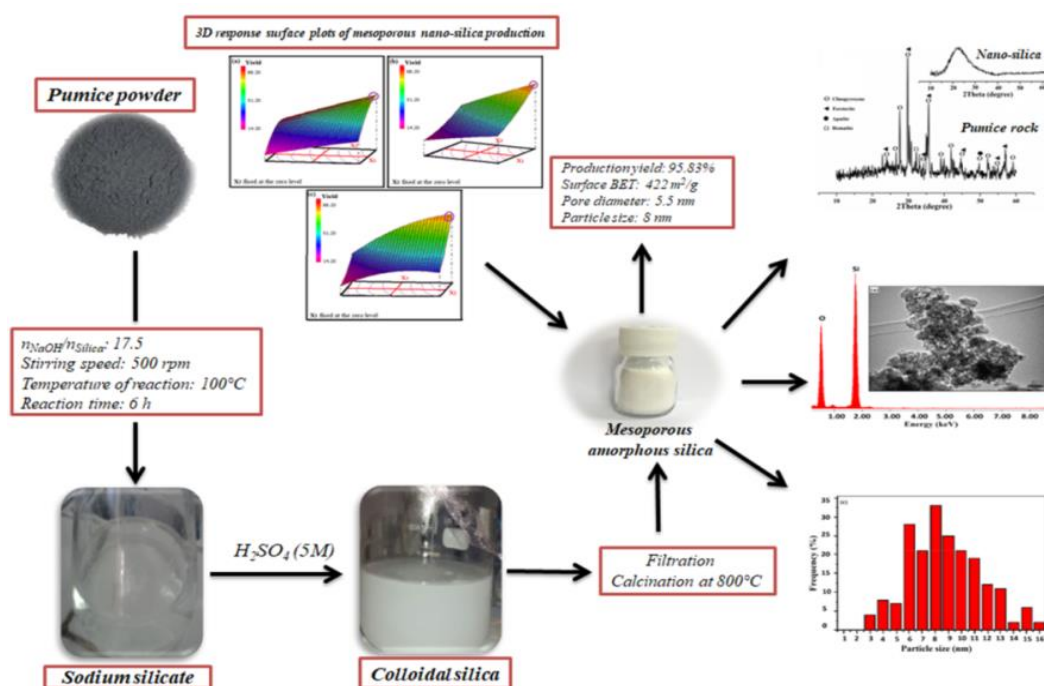
<sup>a</sup> Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Center of Materials, University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

<sup>b</sup> Engineering Materials, Environment and Modeling Laboratory, University of Sidi Mohammed Ben Abdellah, Faculty of Sciences, BP:1796, Fez, Morocco.

\*Corresponding author: E-mail address: [pr.saidarsalane@gmail.com](mailto:pr.saidarsalane@gmail.com) (S. Arsalane).

(Received 9 July 2018; Received in revised form 15 October 2018; Accepted 15 October 2018; Available online 16 October 2018)

### Graphical Abstract



## **Highlights**

- A new amorphous nano-silica was produced from natural resources by alkaline process.
- An experimental design was used to control and optimize the nano-silica production.
- Selected optimization parameters have a cooperative effect on the production process.
- The silica presents a mesoporous texture (pore size of 5.5 nm, particle size of 8 nm).
- The mesoporous nano-silica treated at 800 °C has a high surface area BET (422 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).

## **Abstract**

New mesoporous nano-silica with special physicochemical properties was successfully produced from silica-rich rocks using alkaline-based chemical treatment and low temperature. Pumice is a high quality silica-rich rock and used as raw material. An experimental design based on Response Surface Methodology (RSM) combined to Central Composite Design (CCD) was chosen to model and optimize the process parameters using three major independent variables that affect the production yield of nano-silica (reaction temperature, reaction time and molar ratio ( $n=n_{NaOH}/n_{Silica}$ )). From analysis of variance (ANOVA), the three chosen variables were recognized as the influential factors for the silica production yield. The mesoporous nano-silica produced under optimum reaction conditions was characterized by various techniques. The chemical composition of nano-silica products is confirmed by X-Ray Fluorescence (XRF) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and the amorphous nature by X-Ray Diffraction (XRD). The microstructural analysis reveals that the nano-silica exhibits a mesoporous structure with an average pore diameter around 5.5 nm and an irregular distribution of nanoparticles as agglomerated clusters with an average value of 8 nm and very high specific surface area (422 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) compared to the conventional silica (257 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). The mesoporous nano-silica obtained here is economically inexpensive by comparison with other existing methods.

**Keywords:** Amorphous nano-silica, Mesoporous silica, Alkaline process, Experimental design, Optimization

## **1. Introduction**

Pumice is an abundant porous rock. It is widely utilized as reinforcing fillers in composites or low-cost materials for thermal insulation and filtration [1,2]. Pumice contains significant content of amorphous silica that could be an economically viable raw material for silica production. Recently, obtaining silica from natural resources such as silica-rich materials, with controlled texture and unique microstructure has been subject of intensive investigations, because of substantial costs engendered by the current synthesis procedure of the commercial silica which requires a large investment in energy, equipment and time [3-5]. Silica is one of the valuable inorganic multipurpose chemical compounds that have been used in wide ranged applications including catalyst supports, packing columns for chromatography, in pharmaceuticals and medicine, in food and cosmetics [6-8]. Furthermore, it is an important component for preparing advanced materials with high economic value added such as silicon carbide and silicon nitride [9-11].

The common reportedly procedure for synthesizing silica nanoparticles from natural resources are generally based on extraction process at low temperature (80-110°C) [12-15]. This procedure involved the unique solubility properties of amorphous silica from silica-rich materials, acid or basic conditions as have been previously reported by Lazaro et al. [16,17] and Lieftink and Gues [18]. Thereby, the extraction of silica has been carried out from raw materials such as biomass [19] fly ash [20], rice husk ash [21-23], and rice straw ash [24]. Liou [7] synthesized the nanostructured amorphous silica powder with a specific surface area reaching the value of  $235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and average particle size of 60 nm, from non-isothermal decomposition of rice husk. Kamath and Proctor [4] extracted the amorphous silica from the rice industry waste at low temperature and under alkaline condition. They found that the obtained silica contains some impurities such as sodium and sulfur and exhibits a surface area ( $258 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) closely comparable to the value of commercial silica gel. Kalapathy et al. [25] synthesized the silica xerogel with lower impurity content from rice husk ash by using various concentrations of NaOH followed by HCl acid precipitation. The preparation of high quality silica gel was obtained at room temperature, by mixing solutions of sodium silicate and sulphuric acid at specific gravity 1.20 and 1.10 respectively, with a pH of 3 [26]. However, the production of silica from natural mineral resources is very scarce and generally involves several independent parameters that govern the process. Therefore, these parameters must be optimized to improve the efficiency of silica production as well as its purity. This can be achieved by using appropriate statistical models to the data of experiments.

Chemometric tools have been frequently applied to analytical method optimization problems. They have the advantage of reducing the number of required experiments and obtaining the optimal parameter conditions. These methods can generate mathematical models to estimate the relevance as well as the statistical significance of the factor effects on the studied processes and also to evaluate the interaction effects among the factors [27,28]. Several optimization approaches were reported in the literature. Accordingly, Box-Behnken statistical experimental design was explored to optimize the factors governing the dissolution process of the silica from rice straw ash and therefore the yield of silica production such as (NaOH/SiO<sub>2</sub>) molar ratio, reaction time and reaction temperature [24]. Generally, the control and effect of such parameters can be planned, conducted and interpreted through a statistical approach termed design of experiments (DOE) [29,30].

The present research deals with the feasibility of extracting amorphous nano-silica from pumice rocks by leaching process with sodium hydroxide. Pumice is chosen because of its high silica content and wide availability in many part of the world. The challenge is to produce highly reactive amorphous silica with interesting applications as catalytic support for metals dispersion. Recently, the nickel deposited on this new silica has proved very effective in the production of hydrogen from methane dry reforming [31]. Up to now, there is no available information about silica production using pumice rock, with the exception of our previous work [32]. In assessing the effect of selected parameters on quality attributes, the use of an adequate experimental design is of crucial importance. Central Composite Design (CCD) including a Response Surface Methodology (RSM) has been found to be useful tools to evaluate the interactions of synthesis parameters on the efficiency of silica production. For the optimization experiments, the operational factors applied, i.e. temperature of the alkaline process, reaction time and molar ratio ( $n$ ) of NaOH added to silica included in pumice powder ( $n=n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Silica}}$ ), which directly influence the production process of silica, were taken as the independent valuable variables and silica production efficiency as the convenient response. The different nano-silica products were controlled by several analytical techniques and the optimized sample was subject to detailed microstructural analyzes.

## **2. Experimental**

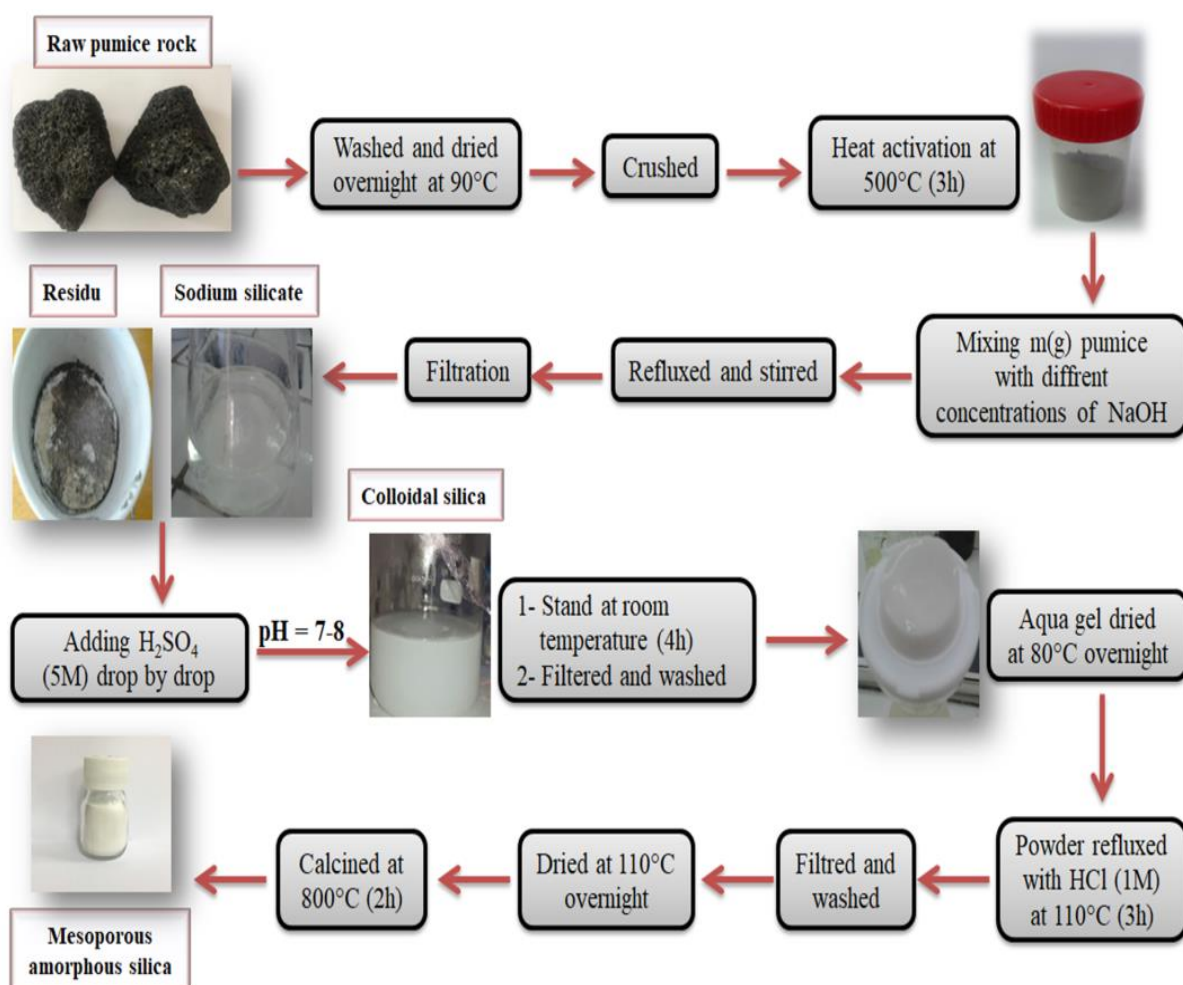
### **2.1. Materials**

As mentioned in the introduction, pumice is a widespread volcanic rock that is available in many parts of the world. In this study, the raw pumice rocks were obtained from the Middle

Atlas Mountains region in central Morocco. The rocks were firstly washed repeatedly with distilled water, dried overnight at 90°C and then crushed into small particles. The milled powder was sieved to average particles less than 180 µm. Before to use, the pumice powder was thermally activated for removing the moisture and volatiles. All chemical reagents used in the present study are of analytical grade, including NaOH (Merck, 99.0 Wt.%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, 98.0 Wt.%) and HCl (Merck, 37 Wt.%).

## 2.2. Leaching process

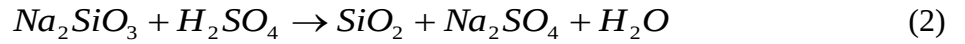
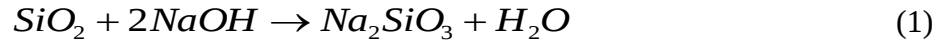
A simple and effective chemical process is used to produce silica from pumice powder by adopting the method reported in our previous work [32], (Fig. 1).



**Fig. 1.** Schematic representation for the production of amorphous nano-silica

Firstly, an initial mass of milled pumice was activated in air at 500°C in a muffle furnace for 3h. Then, masses of the activated pumice were mixed with different molar ratio of NaOH to silica in pumice powder ( $n=n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Silica}}$ ), in a 100 ml neck flask equipped with a reflux condenser and magnetic stirrer (500 rpm) at different temperature and time of reaction. For

the synthesis process, we have chosen for each parameter to be optimized, three different values in accordance with the experimental of design method used. Once the reaction is achieved, the supernatant liquid, containing the sodium silicate as a result of the leaching process, was recovered by simple filtration. Then, the sulfuric acid  $H_2SO_4$  (5M) is added dropwise to recovered solution by maintaining a vigorous stirring. The colloidal silica appears when the pH decreases below value of 10 and becomes complete at pH between 7 and 8. The collected aqua gel was kept at room temperature for 4h, thereafter filtered and washed with distilled water to remove the excess of sulphate salts. The obtained aqua gel was placed at  $80^\circ C$  in an oven overnight. The resulting powder was purified from soluble mineral impurities such as Al, Ca, Fe and Mg by reflux at  $110^\circ C$  for 3h with a solution of hydrochloric acid HCl (1M) and filtered, washed many times with distilled water and then oven dried at  $110^\circ C$  overnight. The final white product was heated to  $800^\circ C$  for 2h. The chemical equations involved during the process for producing amorphous silica are:



The silica product obtained from the pumice powder is subjected to various characterization techniques. The yield (Y) of the process was calculated based on Eq. (3):

$$Y(\%) = \left( \frac{W_s}{(W_0)_s} \right) \times 100 \quad (3)$$

Where  $W_s$  is the dry weight (g) of silica product and  $(W_0)_s$  is the weight of silica (g) in pumice powder.  $(W_0)_s$  is determined by multiplying the weight (g) of pumice powder used by the average percentage of silica obtained from X-Ray Fluorescence (XRF) triplicate analysis

### 2.3. Experimental design strategy

The Central Composite Design (CCD) is the most popular Response Surface Methodology (RSM). This is a useful approach for optimizing the effects of multiple process variables on the properties of prepared materials using a combination of mathematical and statistical approaches [33]. In this work, standard RSM design associated with CCD was carried out to examine the important variables for producing the amorphous nano-silica from pumice rock. This is an appropriate method for fitting a quadratic surface represented by the yield of silica

production and analyzes the interactions that occur between parameters [34]. The method also allows the optimization of the effective parameters with a minimum number of experiments.

The CCD approach generally consists of a  $2^k$  factorial runs with  $2k$  axial runs and  $n_c$  center runs, according to Eq. (4).

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (4)$$

Where  $N$  represents the number of experiments and  $k=3$ .

In the present study, the independent variables which governed the production of amorphous nano-silica using CCD are grouped in Table 1. These parameters are prescribed into three levels, designated as  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  and successively coded as +1, 0, -1. The efficiency of silica production is optimized by a total of 18 experiments, consisting of 8 factorial points, 6 axial points and 4 replicates at the center points. Replicates at the central level of the variables are performed to validate the model (Eq. (5)) by means of an estimate of experimental variance [35].

**Table 1**

Selected experimental field for amorphous nano-silica production using CCD.

| Variables                                            | Unit | Low level (-1) | Medium (0) | High level (+1) |
|------------------------------------------------------|------|----------------|------------|-----------------|
| <b>Reaction temperature <math>X_1</math></b>         | °C   | 80             | 90         | 100             |
| <b>Reaction time <math>X_2</math></b>                | h    | 2              | 4          | 6               |
| <b>Molar ratio (<math>n</math>) <math>X_3</math></b> | -    | 7.5            | 12.5       | 17.5            |

The yield percentage of silica production ( $Y$ ) was taken as the process responses. This response is assumed to be affected by the relation between the three independent variables, and was analyzed to fit the following second-order polynomial equation (Eq. (5)).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}(X_1)^2 + b_{22}(X_2)^2 + b_{33}(X_3)^2 + b_{12}(X_1X_2) + b_{13}(X_1X_3) + b_{23}(X_2X_3) \quad (5)$$

Where  $b_i$  represents the estimation of the major independent effects of the factor  $i$ ;  $b_{ii}$  the estimation of the second order effects; and  $b_{ij}$  the estimation of the interactions between factors  $i$  and  $j$ . The fit quality of the equation of the yield of nano-silica production was expressed by the coefficient of determination  $R^2$ . The experiments were carried out according to the CCD given in Table 2.

**Table 2**

Central Composite Design matrix and responses.

| Code | Coded levels   |                |                | Responses (%) |           |
|------|----------------|----------------|----------------|---------------|-----------|
|      | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Observed      | Predicted |
| 1    | -1             | -1             | -1             | 14.16         | 15.04     |
| 2    | 1              | -1             | -1             | 23.35         | 21.99     |
| 3    | -1             | 1              | -1             | 28.58         | 24.25     |
| 4    | 1              | 1              | -1             | 37.64         | 41.63     |
| 5    | -1             | -1             | 1              | 29.17         | 24.67     |
| 6    | 1              | -1             | 1              | 45.80         | 49.62     |
| 7    | -1             | 1              | 1              | 58.20         | 59.05     |
| 8    | 1              | 1              | 1              | 95.83         | 94.44     |
| 9    | -1             | 0              | 0              | 27.50         | 34.58     |
| 10   | 1              | 0              | 0              | 60.83         | 55.74     |
| 11   | 0              | -1             | 0              | 24.17         | 25.31     |
| 12   | 0              | 1              | 0              | 51.47         | 52.32     |
| 13   | 0              | 0              | -1             | 32.50         | 33.29     |
| 14   | 0              | 0              | 1              | 63.30         | 64.50     |
| 15   | 0              | 0              | 0              | 46.44         | 45.77     |
| 16   | 0              | 0              | 0              | 47.50         | 45.77     |
| 17   | 0              | 0              | 0              | 46.83         | 45.77     |
| 18   | 0              | 0              | 0              | 46.32         | 45.77     |

#### 2.4. Characterization of the produced silica

The solid powders of pumice and amorphous nano-silica products were characterized by X-Ray Fluorescence (XRF) analysis. This method is used to quantify the elemental composition of inorganic materials. The analyses were carried out using Panalytical Epsilon 5 spectrometry system, Netherlands. X-Ray Diffraction (XRD) diagrams were collected using a Siemens D 500 Diffractometer (USA) with a CuK<sub>α</sub> radiation source ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.541838 \text{ \AA}$ ), at scanning speed of  $0.04^\circ\text{s}^{-1}$ . The mineral phases were identified by comparing the experimental X-Ray patterns with the standards compiled by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were recorded on Jasco 4600 spectrometer (Japan) equipped with an attenuated total reflection (ATR) module (Pro-One). The samples were scanned in transmission mode with  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution, at the range of 4000 to  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Morphological feature of samples was investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM), Tecnai G2 (FEI company, USA), coupled with EDS micro-analyzer. Textural properties were characterized by Nitrogen adsorption-desorption analysis at 77K using a Micromeritics Tristar II 3020 porosimeter (USA), before degassing at  $100^\circ\text{C}$  for 3h. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) was estimated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

The pore volume ( $V_m$ ), pore-size distribution ( $D_p$ ) and cumulative pore surface area ( $S_p$ ) were determined from the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

### 3. Results and discussion

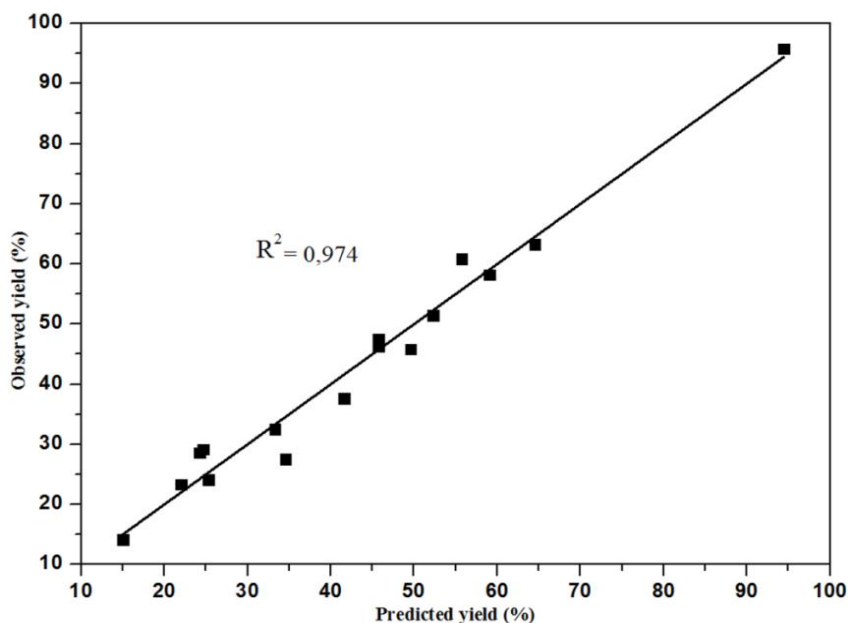
#### 3.1. Model development and statistical analysis

On the basis of data obtained in Table 2, multiple regression analyses were carried out to correlate the responses of silica production ( $Y\%$ ) with the selected independent variables using the polynomial illustrated by Eq. (5). The quadratic regression equation which leads to optimum yield of silica production is given by Eq. (6), after elimination of the statistically insignificant coefficients.

$$Y = 45.77 + 10.58X_1 + 13.50X_2 + 15.60X_3 - 0.60(X_1)^2 - 6.95(X_2)^2 + 3.12(X_3)^2 + 2.60(X_1X_2) + 4.50(X_1X_3) + 6.29(X_2X_3) \quad (6)$$

The positive sign in front of the terms represents synergistic effect, whereas negative terms represent antagonistic effect. The coefficients with one factor such as reaction temperature, reaction time or molar ratio ( $n$ ) represent the independent effect factors for silica production. The coefficients with two factors and others with second order terms show the interaction between the two factors and quadratic effect respectively.

The estimated coefficient value ( $R^2=0.974$ ) shows that 97.40% of the variability in the response could be compatible with the data predicted by the selected model. The predicted yield values of amorphous silica production slightly deviate from the observed ones, showing that prediction of experimental data is quite satisfactory (Fig. 2).



**Fig. 2.** Observed vs. predicted values of nano-silica yield (%)

The relevance of the suggested model and its significance were verified using ANOVA analysis and the results have been illustrated in Table 3. The ANOVA analysis actually splits the variation of results in two parts: one of them is related to the regression error and the other with the residual error. On the other hand, the regression error gives a crucial indication as to the significance of the variation from the model when it is compared with the residual error. This is achieved by comparing F-value ( $F=MSF/MSE$ ), where MSF and MSE are mean squares of factors and mean squares of errors, respectively [36]. If experimental F-value is larger than the tabulated value of critical F, this situation reveals a good prediction of the experimental results [37]. The model or intercept F-value of 2389.80 implies that the use of quadratic regression conception described in Eq. (6) is highly significance.

The p-values were used as means of verifying the importance of each of the coefficients. These coefficients are essential to understand a pattern of mutual interactions between the test variables. The smallest magnitude of p value, more significant is the corresponding coefficient [38]. The values of p-value less than 5% signify that model terms are significant for the regression model. Furthermore, significance of each coefficient was investigated by F-value and p-values. The coefficient estimates and their corresponding p-values suggest that among the selected variables used in this study are significant.

**Table 3**

Analysis of variance (ANOVA) for response surface quadratic model.

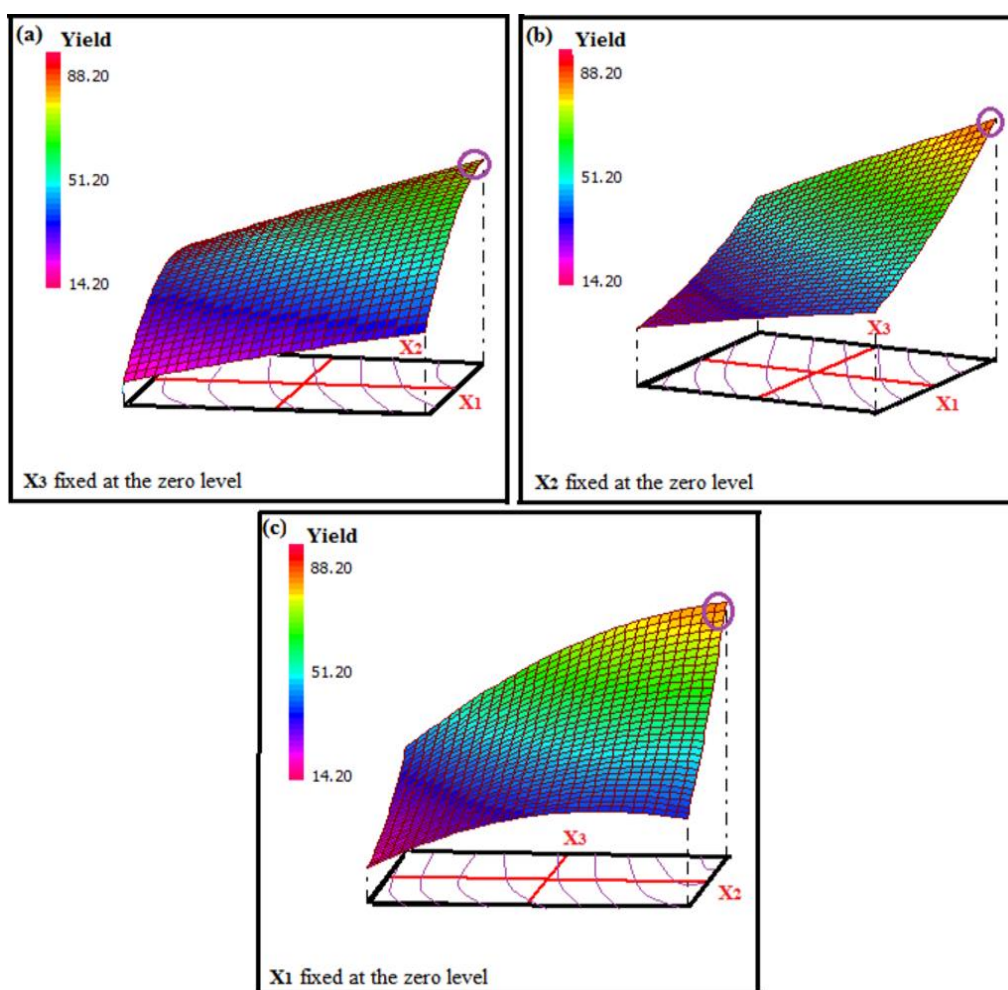
| <b>Variation sources</b> | <b>Sum of square</b> | <b>Degree of freedom</b> | <b>Mean square</b> | <b>F-value</b> | <b>p-value (%)</b> |
|--------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|----------------|--------------------|
| <b>Regression</b>        | 6078.77              | 9                        | 675.41             | 2389.80        | 0.01***            |
| <b>Residual</b>          | 159.76               | 8                        | 19.97              |                |                    |
| <b>Validity</b>          | 158.9                | 5                        | 31.78              | 112.45         | 0.131**            |
| <b>Error</b>             | 0.84                 | 3                        | 0.28               |                |                    |
| <b>Total</b>             | 6238.54              | 17                       |                    |                |                    |

\*\*\*/\*\* indicate significance at the level 99%.

### 3.2. Response surface graphs

The step of optimization is performed based on Surface Response Methodology. Certainly, since the variation of regression is greater than the residue variations and the residue is normal, therefore the ANOVA is verified and the model is considered valid [36,39]. The three-dimensional (3D) response surfaces described by the model illustrated in (Eq. (6)) along with corresponding contour plots, to estimate the optimum yield of nano-silica production over independent variables  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  are shown in Fig. 3.

To elucidate the effect of each variable on the yield of nano-silica production, two independent parameters were varied within the experimental range, whereas the third was kept constant at the zero level. As shown from Fig. 3, the yield of nano-silica production is closely related to the reaction temperature, reaction time and molar ratio ( $n$ ). This is due to the fact that these parameters are involved concomitantly in the leaching process to form the sodium silicate. The optimized experimental value of extracted silica yield  $Y = 95.83\%$  is obtained at the following values of the independent variables,  $X_1 = 100^\circ\text{C}$ ,  $X_2 = 6\text{h}$ ,  $X_3 = 17.5$ . This value is very close to that predicted by the CCD method (Table 2, code 8).



**Fig. 3.** Response surfaces and contour diagrams of mesoporous nano-silica production efficiency (%) estimated from the CCD approach ( $X_1$ : Reaction temperature,  $X_2$ : Reaction time and  $X_3$ : Molar ratio  $n$ )

### 3.3. Characterization of extracted silica

The extracted nano-silica from different experimental conditions using the SRM procedure has been subject for identification and analysis by XRD and FTIR spectroscopy.

Macroscopically, all the experiments lead to the single phase of silica and no extra phase was detected. In what follows, we present the analysis and the microstructural characteristic results of the silica which obtained under optimized conditions.

### 3.3.1. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis

Table 4 displays the mineralogical analysis results of the optimized nano-silica product and pumice powder. The proportion of the relevant oxides in the samples is expressed as weight percentage (Wt.%). As can be seen from Table 4, the prepared nano-silica contains practically SiO<sub>2</sub> with 95.70% and has a low percentage of loss on ignition (4.3%), which is attributed to trapped water molecules and OH groups on reactive surface of silica. No other chemical oxides were quantified, except for traces of sodium oxide within the analytical detection limit, confirming the purity of the silica obtained. In contrast, the XRF analysis of raw pumice material shows a variety of chemical oxides depending on its nature and origin. The weight percentage of silica in raw pumice sample was estimated to 49.11%.

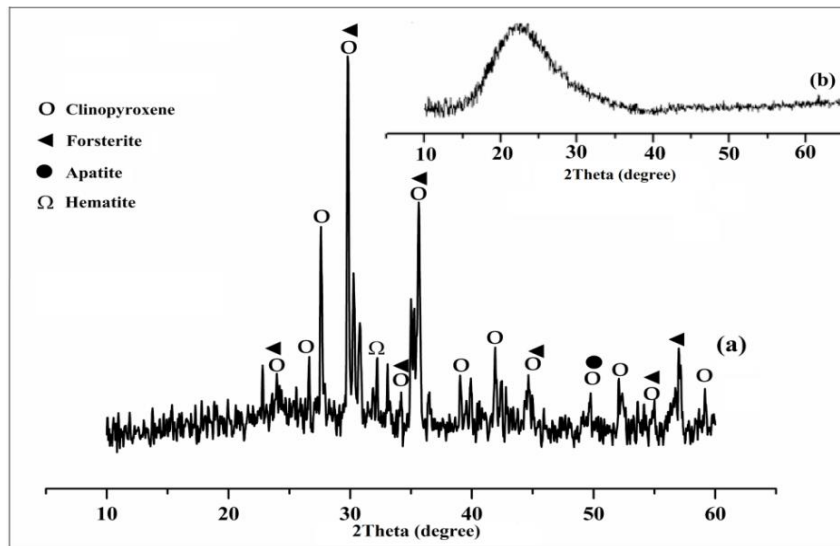
**Table 4**

Mineralogical composition of raw pumice and amorphous nano-silica (Wt.%).

| Materials               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | Na <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | L.O.I |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|-------|
| <b>Raw Pumice</b>       | 49.1             | 15.90                          | 18.34 | 4.18              | 6.71                           | 2.70 | 1.84             | 0.62             | 0.60  |
| <b>Amorphous Silica</b> | 95.7             | -                              | -     | Traces            | -                              | -    | -                | -                | 4.30  |

### 3.3.2. X-Ray Diffraction (XRD) analysis

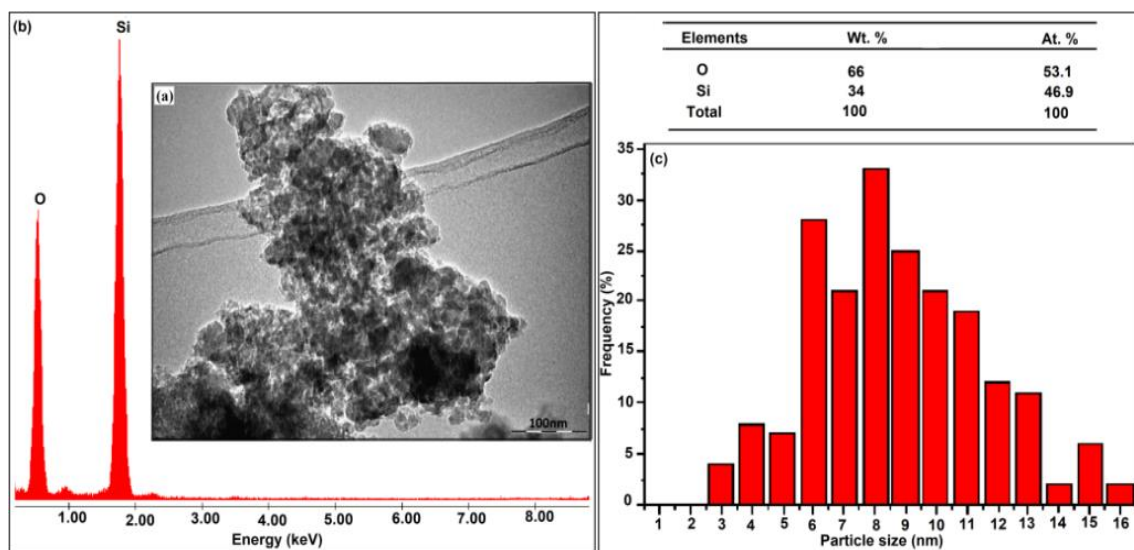
XRD diagrams of nano-silica resulting from optimized synthesis and raw pumice powder are shown in Fig. 4. The broad peak appeared between 15° and 30° (2θ) (Fig. 4b) is assigned to amorphous phase of silica and no crystalline structure was observed [40]. The peak width shows that particles of extracted silica are of nano-size dimensions. The XRD diagram of pumice powder (Fig. 4a) exhibits a broad diffraction background; between 10 and 40 (°2θ); indicating the presence of an amorphous structure with some minor crystalline phases such as Clinopyroxene (JCPDS file N° 82-0532), Forsterite (JCPDS file N° 34-0189) , Hematite (JCPDS file N°89-598) and Apatite (JCPDS file N° 09-0432). These minerals phases are also found in many other pumice and scoria [41].



**Fig. 4.** X-Ray Diffraction pattern of pumice (a) and amorphous nano-silica (b)

### 3.3.3. Transmission Electron Microscopy (TEM-EDS)

Fig. 5 displays the micrograph and chemical microanalysis of the prepared amorphous nano-silica from pumice. As shown in Fig. 5a, the TEM image exhibits an irregularly distribution of silica particles dominated by pseudo-spheroidal shapes relatively aggregated as nano-clusters. Their chemical composition consists only of silica, with molar ratio O/Si very close to 2 (Fig. 5b). In addition, the loose aggregates of spherical particles silica may indicate the presence of a mesoporous phase, which is compatible with many reported mesoporous materials [42,43]. The distribution size of silica particles was in the range between 3 and 16 nm with an average of 8 nm (Fig. 5c).



**Fig. 5.** TEM micrograph (a), EDS chemical analysis (b) and particle size distributions (c) of nano-silica particles

### 3.3.4 Textural properties

To characterize the texture of prepared amorphous nano-silica and the pumice powder, the surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), pore volume ( $V_{\text{m}}$ ) and pore diameter ( $D_{\text{p}}$ ) were estimated after calcination at 800°C for 2h. The textural characteristics are presented in Table 5. The BET surface area of the amorphous nano-silica was found to be 422  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  while the BJH cumulative surface area of pores was 433.9  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . The slightly higher area by the BJH method as compared to BET analysis is usually representative of the presence of a mesoporous texture [44,45]. This was confirmed by the determined average pore diameter value  $D_{\text{p}}$  which is of 5.5 nm. The specific surface area found is higher than the 327  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  for the commercial silica, as well as the values 120 to 288  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  reported for the silica nanoparticles derived from rice husk [7,46] and appears to be similar to the 413  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  from rice straw [47].

**Table 5**

Surface characteristics of amorphous nano-silica and raw pumice.

|               | Pore characteristics determined by BJH                |                                                     |                                                      |                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
|               | $S^{\text{a}}_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$ | $S^{\text{b}}_{\text{p}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$ | $V^{\text{c}}_{\text{m}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$ | $D^{\text{d}}_{\text{p}} (\text{nm})$ |
| <b>Silica</b> | 422                                                   | 433.9                                               | 0.645                                                | 5.5                                   |
| <b>Pumice</b> | 8                                                     | -                                                   | 1.784                                                | -                                     |

<sup>a</sup> Specific surface area, <sup>b</sup> Surface area of pores, <sup>c</sup> Pore volume, <sup>d</sup> Average pore width.

## 4. Conclusion

The process for producing amorphous mesoporous silica nanoparticles from mineral pumice powder was successfully developed and optimized using Response Surface Methodology (RSM). A highly significant quadratic polynomial using Central Composite Design (CCD) was very useful to correlate the valuable variables of the production process such as reaction temperature ( $X_1$ ), reaction time ( $X_2$ ) and molar ratio  $n$  ( $X_3$ ) to silica yield ( $Y\%$ ). Optimization results showed that maximum silica yield ( $Y= 94.44\%$ ) was achieved at the operational conditions:  $X_1= 100^\circ\text{C}$ ,  $X_2= 6\text{h}$  and  $X_3= 17.5$ . The production process under the optimal conditions showed that pure silica is formed with weight percentage of 95.83%. The prepared nano-silica presents an amorphous structure indicating that the particles are of nanometric scale. The microstructural analysis showed that silica particles have an irregular repartition of spherical particles agglomerated in clusters with an average size of 8 nm. The loose aggregates of spherical particles silica are indicative of the presence of mesoporous phase

with a surface area of  $422 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and BJH pore surface area of  $433.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . The pumice which is a very common mineral rock may be a promising alternative source of amorphous nano-silica production. The chemical conversion of pumice presented herein is an economically feasible process and leads to potential silica with special textural features that could be used in many fields of science and industrial purposes, among others as support in catalysis.

### **Acknowledgements**

This research was financially supported by University of Mohammed V-Morocco under the Project No. SCH 04/09. The authors are grateful to CNRST-UATRS (Morocco) for the assistance with microscopy analysis (TEM-EDS).

### **References**

- [1] S. Karthikeyan, C. Anandan, J. Subramanian, G. Sekaran, Characterization of iron impregnated polyacrylamide catalyst and its application to the treatment of municipal wastewater, RSC Adv. 3 (2013) 15044-15057.
- [2] B. Demirel, Optimization of the composite brick composed of expanded polystyrene and pumice blocks, Constr. Build. Mater. 40 (2013) 306-313.
- [3] R. Conradt, P. Pimkhaokham, U. Leelaadisorn, Nano-structured silica from rice husk, J. Non-Cryst. Solids 145 (1992) 75-79.
- [4] S.R. Kamath, A. Proctor, Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization, Cereal. Chem. 75 (1998) 484-487.
- [5] A. Lazaro, M.C. Van de Griend, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus, The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica, Microp. Mesopor. Mat. 181 (2013) 254-261.
- [6] E.G. Barrera, P.R. Livotto, J.H.Z. dos Santos, Hybrid silica bearing different organosilanes produced by the modified Stober method, Powder Technol. 301 (2016) 486-492.
- [7] T.H. Liou, Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, Mat. Sci. Eng. A 364 (2004) 313-323.

- [8] S. Sinyoung, K. Kunchariyakun, S. Asavapisit, K.J.D. Mackenzie, Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes, *J. Environ. Manage.* 190 (2017) 53-60.
- [9] L. Sun, K. Gong, Silicon-based materials from rice husks and their applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5861-5877.
- [10] K.L. Luthra, Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1095-1103.
- [11] R. Eslami, R. Bagheri, Y. Hashemzadeh, M. Salehi, Optical and mechanical properties of transparent acrylic based polyurethane nano silica composite coatings, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1184-1190.
- [12] T.H. Liou, C.C. Yang, Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash, *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 521-529.
- [13] S. Mor, C.K. Manchanda, S.K. Kansal, K. Ravindra, Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology, *J. Clean. Prod.* 143 (2017) 1284-1290.
- [14] L.A. Adams, R.O. Shaibu, R.E. Essien, A. Oki, Bentonite clay and water glass porous monoliths via the sol-gel process, *J. Met. Mater. Min.* 21 (2011) 1-6.
- [15] J. Athinarayanan, V.S. Periasamy, M. Alhazmi, K.A. Alatiah, A.A. Alshatwi, Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 275-281.
- [16] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, G. Quercia, J.W. Geus, The properties of amorphous nanosilica synthesized by the dissolution of olivine, *Chem. Eng. J.* 211/212 (2012) 112-121.
- [17] A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus, Synthesis of a green nano-silica material using beneficiated waste dunites and its application in concrete, *World J. Nano. Sci. Eng.* 3 (2013) 41-51.
- [18] D.J. Lieftink, J.W. Geus, The preparation of silica from the olivine process and its possible use as a catalyst support, *J. Geochem. Explor.* 62 (1998) 347-350.

- [19] A.E. Ahmed, F. Adam, The benzylation of benzene using aluminium, gallium and iron incorporated silica from rice husk ash, *Micropor. Mesopor. Mater.* 118 (2009) 35-43.
- [20] N. Moreno, X. Querol, F. Plana, J.M. Andres, M. Janssen, H. Nugteren, Pure zeolite synthesis from silica extracted from coal fly ashes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 274-279.
- [21] U. Zulfiqar, T. Subhani, S.W. Husain, Towards tunable size of silica particles from rice husk, *J. Non-Cryst. Solids* 429 (2015) 61-69.
- [22] S. Song, H.B. Cho, H.T. Kim, Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach, *J. Ind. Eng. Chem.* 61 (2018) 281-287.
- [23] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1476-1479.
- [24] R.R. Zaky, M.M. Hessien, A.A. El-Midany, M.H. Khedr, E.A. Abdel-Aal, K.A. El Barawy, Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash, *Powder Technol.* 185 (2008) 31-35.
- [25] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz, A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresour. Technol.* 73 (2000) 257-262.
- [26] H.A. Ali, A. Chughtai, A. Sattar, Synthesis of quality silica gel; optimization of parameters, *J. Faculty Eng. Technol.* 16 (2009) 19-32.
- [27] C.R.T. Tarley, G. Silveira, W.N.L. dos Santos, G.D. Matos, E.G.P. Da Silva, M.A. Bezerra, M. Miro, S.L.C. Ferreira, Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, *Microchem. J.* 92 (2009) 58-67.
- [28] M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina, Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process, *Phys. Procedia* 2 (2009) 1087-1095.
- [29] H. Toyota, T. Asai, N. Oku, Process optimization by use of design of experiments: Application for liposomalization of FK506, *Eur. J. Pharm. Sci.* 102 (2017) 196-202.

- [30] M. Shekariz, R. Khadivi, S. Taghipoor, M. Eslamian, Systematic synthesis of high surface area silica nanoparticles in the sol-gel condition by using the central composite design (CCD) method, *Can. J. Chem. Eng.* 92 (2014) 828-834.
- [31] A. Mourhly, M. Kacimi, M. Halim, S. Arsalane, New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM), *Int. J. Hydrogen Energy*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.093.
- [32] A. Mourhly, M. Khachani, A. El Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, S. Arsalane, The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock, *Nanomater. Nanotechnol.* 5 (2015) 1-7.
- [33] P. Yin, W. Chen, W. Liu, H. Chen, R. Qu, X. Liu, Q. Tang, Q. Xu, Efficient bifunctional catalyst lipase/organophosphonic acid-functionalized silica for biodiesel synthesis by esterification of oleic acid with ethanol, *Bioresour. Technol.* 140 (2013) 146-151.
- [34] B.H. Kim, C.C. Akoh, Modeling and optimization of lipase-catalyzed synthesis of phytosteryl esters of oleic acid by response surface methodology, *Food Chem.* 102 (2007) 336-342.
- [35] A.R. Soleymani, J. Saien, S. Chin, H.A. Le, E. Park, J. Jung, Modeling and optimization of a sono-assisted photocatalytic water treatment process via central composite design methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* 94 (2015) 307-314.
- [36] F.N. Memon, F.H. Ayyilidiz, H. Kara, S. Memon, A. Kenar, M.K. Leghari, M. Topkafa, S.T.H. Sherazi, N.A. Memon, Application of central composite design for the optimization of on-line solid phase extraction of Cu<sup>2+</sup> by calyx[4]arene bonded silica resin, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 146 (2015) 158-168.
- [37] C.U. Yu, C.C. Hu, A. Bai, Y.F. Yang, Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7259-7265.
- [38] P. Asaithambi, M. Matheswaran, Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: optimization and modeling using a response surface methodology, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S981-S987.

- [39] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965-977.
- [40] Z. Guo, Z. Zhu, X. Zhang, Y. Chen, Facile synthesis of blue-emitting carbon dots@mesoporous silica composite spheres, *Solid State Sci.* 76 (2018) 100-104.
- [41] M. Tapan, Use of pumice and scoria aggregates for controlling alkali silica reaction, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 50 (2014) 467-475.
- [42] A. Parma, I. Freris, P. Riello, D. Cristofori, C.J. Fernandez, V. Amendola, M. Meneghetti, A. Benedetti, Structural and magnetic properties of mesoporous SiO<sub>2</sub> nanoparticles impregnated with iron oxide or cobalt-iron oxide nanocrystals, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19276-19288.
- [43] O.V. Gorbunova, O.N. Baklanova, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, V.A. Drozdov, Poly(ethylene glycol) as structure directing agent in sol-gel synthesis of amorphous silica, *Micropor. Mesopor. Mat.* 190 (2014) 146-151.
- [44] D. Wang, X. Li, Z. Liu, X. Shi, G. Zhou, Preparation of hollow silica nanospheres in O/W microemulsion system by hydrothermal temperature changes, *Solid State Sci.* 63 (2017) 62-69.
- [45] D. Wang, J. Wang, Y. Hu, Low-cost synthesis of hollow mesoporous silica spheres and its application in the removal of aromatic volatiles, *Mater. Lett.* 208 (2017) 50-53.
- [46] H. Zhang, X. Zhao, X. Ding, H. Lei, X. Chen, D. An, Y. Li, Z. Wang, Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1263-1267.
- [47] M.M. Hessien, M.M. Rashad, R.R. Zaky, E.A. Abdel-Aal, K.A. El-Barawy, Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw, *Mater. Sci. Eng. B* 162 (2009) 14-21.

## **Chapitre VI:**

### **New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)**

*International Journal of Hydrogen Energy*



Volume 44

Issue 10

22 February 2019

ISSN 0360-3199

# International Journal of **HYDROGEN ENERGY**

Editor-in-Chief:

Emre A. Veziroğlu

Senior Associate Editor:

J.W. Sheffield

Associate Editors:

S.I. Allakhverdiev, A. Basile,  
F. Chen, I. Dincer,  
M.B. Gorensek, A.M. Kannan,  
E.C. Kumbur and N.Z. Muradov

Assistant Editors:

S. Andreasen, U.B. Demirci,  
F. Gallucci, U.O. Koylu, M.M. Najafpour,  
W. Palma, R. Solmaz, S. Tsushima and  
A. Vorontsov



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

**ScienceDirect**



**New low cost mesoporous silica (MSN) as a promising support of Ni-catalysts for high-hydrogen generation via dry reforming of methane (DRM)**

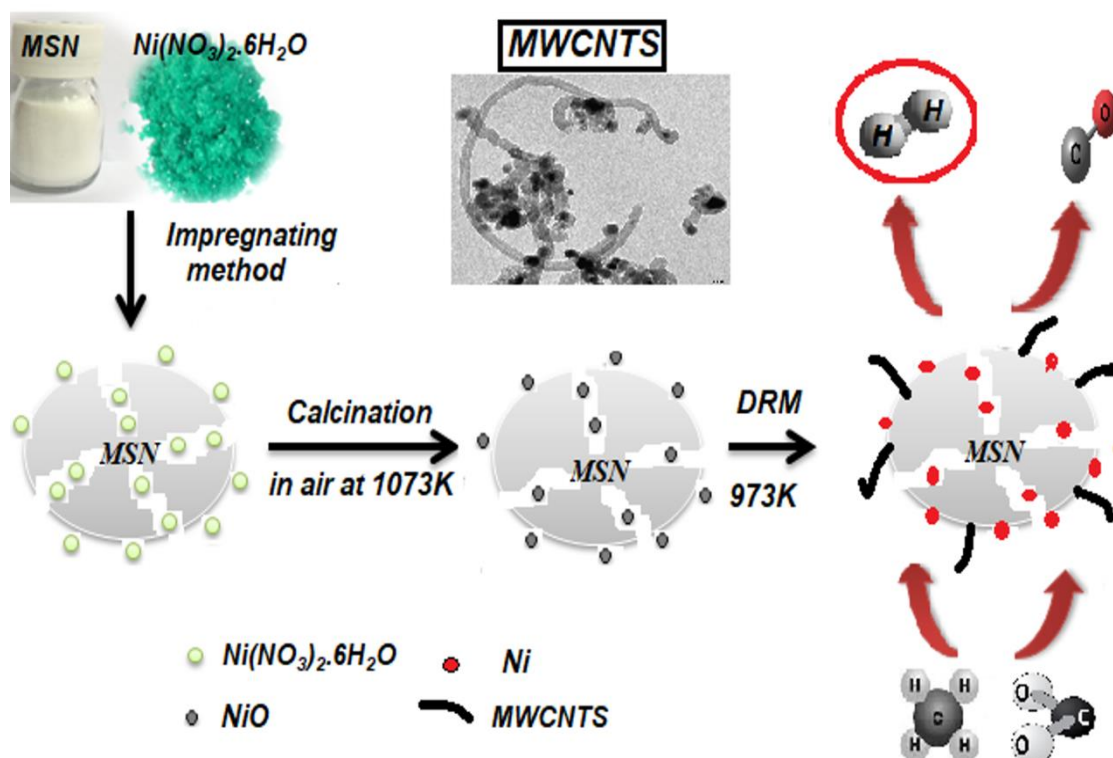
Asmaa Mourhly, Mohammed Kacimi, Mohammed Halim and Said Arsalane\*

Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Center of Materials, University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

\* Corresponding author: E-mail address: [arsalane@fsr.ac.ma](mailto:arsalane@fsr.ac.ma) (S. Arsalane).

(Received 12 March 2018, Received in revised form 8 May 2018, Accepted 15 May 2018)

**Graphical Abstract**



## **Highlights**

- New mesoporous silica (MSN) support for Ni-catalysts was prepared from pumice.
- Activity and stability are investigated for dry reforming of methane at 823-1023 K.
- High active phase distribution on MSN surface keeps stable catalyst performance.
- Strong metal–support interaction has crucial effect for stability towards coking.
- MSN demonstrated an interesting catalyst support for Ni nanoparticles.
- 

## **Abstract**

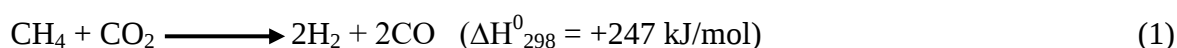
In this study, a new nano-sized mesoporous silica (MSN) as support for Ni-based catalysts was produced from natural resources and tested in the dry reforming of methane between 823-1023 K. The fresh and spent catalysts Ni-x/MSN (x = 5, 10 and 20 wt.%) were characterized by various techniques. All catalysts are selective for hydrogen production and exhibited long-term stability with low coke formation predominantly as carbon nanotubes, for Ni loadings less than 10% at 973 K. The catalytic results were correlated with the in situ generation of Ni nanoparticles which are highly dispersed on the MSN surface due to strong metal-support interactions thus preventing the sintering process. No significant deactivation was recorded along 25 h on stream meaning that the textural properties of the catalysts have not been altered by the coke deposition or reaction temperature. The prepared MSN is a potential support to be utilized for hydrogen generation.

**Keywords:** Methane Dry Reforming, Ni loading silica, Hydrogen production, Mesoporous silica nanoparticles, Pumice rock.

## **Introduction**

Energy plays a pivotal role in global development of modern society and its current consumption is still dominated by fossil fuels (coal, oil and gas), nevertheless due to the constantly high demand for conventional energy source in connexion with the concern for the depletion of oil reserves and the environmental restrictive policies, it becomes necessary to look for other technologies that can meet the energy needs. Hydrogen represents a potential energy carrier that can substitute fossil fuels for several uses, such as transportation fuels and power generation [1-3]. Today, the main hydrogen production is currently generated by reforming processes of non-renewable sources like natural gas and fossil fuels [4,5]. These processes were faced with environmental constraints and provide significant CO<sub>2</sub> emissions that directly contribute to climate change.

Green hydrogen from renewable sources using biomass-based products is one of the promising pathways to produce a clean energy, more reliable and sustainable [6,7]. Many attempts have been focused on the use of biogas as feedstock in various catalytic processes such as dry reforming reactions, methane cracking, steam reforming of methane, and carbon dioxide dehydrogenation because of its composition which mainly formed by the methane and carbon dioxide, similar to natural gas [8-10]. Dry reforming of methane (DRM) has recently gained a great importance as a potential means for green hydrogen production as well as the generation of syngas (H<sub>2</sub> and CO) from the reduction of two undesirable greenhouse gases (CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>); according to the following equation:



The H<sub>2</sub> and CO obtained from the DRM process could be easily adjusted depending on reaction conditions [11]. Generally, the low H<sub>2</sub>/CO ratio is suitable for various industrial applications like the synthesis of aldehyde and long chain hydrocarbons via oxo-synthesis [12] and Fischer-Tropsch reaction [13]. However, due to the high endothermicity of the reaction, the DRM suffers from deactivation of the catalyst by thermal sintering and carbon deposition [14]. Therefore, the major challenge for the DRM reaction is to develop new highly active catalysts capable of withstanding a coke deposition and sintering [15,16]. In this respect, most efforts have focused on improving active and stable catalysts capable of coping with the aggressive conditions of the reaction. Several supported noble metals (Ru, Pt, Pd, Rh) catalysts and transition elements (Co, Ni and Fe) catalysts deposited on diverse oxides, were synthesized and investigated in the DRM reaction [17,18]. Metallic Ni seems efficiently the most appropriate, due to its inherent availability and low cost, as well as its appreciable

catalytic performance in numerous catalytic reactions [19,20]. Unfortunately, the major problem of Ni-catalysts is the fast deactivation due to the agglomeration of nickel into large particles and thus their predisposition to coke deposit. Many studies have claimed that the enhancement of catalytic performance and the suppression of carbon deposition for DRM reaction strongly depend on the high chemical stability and the improvement of textural properties of the catalyst support to adsorb and activate the reactants [21-23]. Indeed, suitable support characteristics have a beneficial impact on the dispersion of active sites due to the existence of interactions metal-support, which prevent the rapid deactivation at high reaction temperature by accelerating the gasification of the deposited carbons [24]. Various metallic oxides such as  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  used as support of Ni were tremendously investigated in the DRM reaction [25]. Among these,  $\text{SiO}_2$  gains considerable interest due to its high chemical, mechanical and thermal stability, controlled surface properties as well as its ability to maintain the dispersion of metals during the reaction process [26,27]. It was reported that Ni/ $\text{SiO}_2$  catalysts promote the formation of different kinds of carbon deposit, depending on the nature of the surface morphology of silica and the distribution of Ni particles [28].

In addition to syngas production, carbonaceous materials with diverse structures and morphologies such as carbon nanotubes, carbon nanofibers, and graphene are simultaneously formed as solids products. These materials have recently received a great attention owing to their chemical and unique properties which are used in various technological fields including catalysis, hydrogen and carbon storage, nanoelectronic and medicine applications [29,30]. For instance, Huang et al. [26] have modified the silica support using template agent 1-Dodecane and they found that is a significant improvement in catalytic activity and stability of Ni/ $\text{SiO}_2$  while filaments of carbon were formed during the reforming reaction. To overcome the deactivation problems and carbon formation, several authors have focused on the addition of suitable elements such as Li, La, Ce, Mg, Co, Nb and Zn to Ni-catalysts in order to improve the surface properties of support and to prevent the agglomeration of Ni particles. The obtained results show a high  $\text{H}_2$  yield related to the high Ni dispersion, which is maintained for a long time [31]. Pompeo et al. [32] studied Ni/ $\text{SiO}_2$  doped with Li catalysts and they observed that the addition of alkali modifies the catalytic activity and promotes the coke resistance in the DRM reaction. On the other hand, it was found that the dilution of nickel surface by indium (Ni-In/ $\text{SiO}_2$ ) inhibits the formation of multiple-bonded carbon species thereby hinders the development of carbon nanostructures on the catalyst surface during the DRM reaction [33]. Besides, Ni-catalysts over various mesoporous silica SBA-15, MCM-41

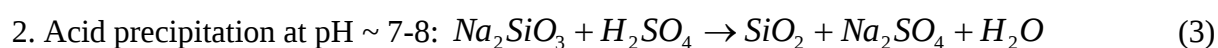
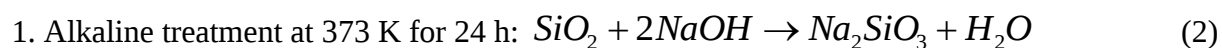
and KIT-6 which differ by pore diameter and surface area were investigated [34-36]. Interestingly, Ni supported SBA-15 catalysts performed the best activity and stability compared to the others due to the resistance towards coking during the reaction. The high support surface of SBA-15 induces a large dispersion of Ni and prevents the agglomeration of Ni particles which is favored by carbon formation [37].

In the present study, we have explored a new mesoporous silica nanoparticles (MSN) support in order to prepare a series of Ni/MSN catalysts for the DRM reaction. The aim is to evaluate the feasibility of the process, which seems to be a promising way to generate hydrogen as a clean energy source and to explore the influence of a newly inexpensive synthesized mesoporous silica support (MSN) on the dispersion of Ni particles and therefore its catalytic effect to produce hydrogen. The new MSN used herein is produced with a very cheap and simple method, from a silica-rich rock by alkaline leaching and low temperature process. The silica thus obtained has particular surface characteristics with respect to other silica reported in the literature and which could be very interesting in reforming catalysis [38]. Prepared catalysts Ni/MSN were studied in the DRM reaction without any previous pretreatment reduction.

## **Experimental section**

### *Production of MSN from pumice*

A new mesoporous silica (MSN) as potential catalyst support was produced from pumice rock using an economically viable method as reported in our previous work [38]. Briefly, the procedure is based on an alkaline chemical treatment at low temperature and atmospheric pressure followed by a sulfuric acid precipitation, according to the subsequent chemical equations:



The product recovered after centrifugation was purified by removing the soluble mineral impurities by refluxing in HCl (1M) at 383 K, for 3 h. The white residue obtained was washed with distilled water, dried and finally calcined in air at 1073 K for 2 h.

### *Preparation of Ni-x/MSN catalysts*

A series of Ni-x/MSN with x = 5, 10 and 20 wt.% of nickel was prepared by the wet impregnation method. 1g of MSN support was added to 50 ml of aqueous nickel nitrate

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (≥97%, Riedel-de Haën) with appropriate concentrations and the mixture was stirred at 323 K until complete evaporation of water then the residue recovered is dried overnight at 333 K. The catalyst precursors obtained were heat treated in air in an electrical oven at 873 K for 3 h. The final products are darker gray compatible with the nickel oxide content.

#### *Catalyst characterization techniques*

The catalysts were characterized before and after catalytic tests using several methods and equipments. The crystallographic phase identification of materials was performed on a Siemens D 500 X-Ray Diffraction (XRD) system using monochromatic Cu<sub>Kα</sub> radiation ( $\lambda=1.5406$  Å). Powder XRD patterns were recorded at room temperature with a scan speed of 0.04 °/s and at 45 kV and 40 mA. The average particle size of nickel oxide and metallic nickel was estimated from the XRD patterns using Debye-Scherrer formula:

$$d(nm) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Where  $\lambda$  is the X-ray wavelength corresponding to Cu<sub>Kα</sub> radiation (0.15406 nm),  $\beta$  is the broadening at half the maximum intensity (FWHM) (in radians) of the reflection considered and  $\theta$  is the angle of diffraction corresponding to peak broadening. TEM-EDS microscopy analysis was carried out to get valuable information about the size, morphology and distribution of the particles on the surface of catalysts. Micrographs were taken with a Tecnai G2 (FEI Company) operating at 120 kV with 0.35 nm resolution, equipped with EDS micro-analyzer. Textural features were characterized by Nitrogen adsorption-desorption analysis at 77K using a Micromeritics Tristar II 3020 porosimeter, before degassing at 373 K for 3 h. The specific surface area ( $S_{BET}$ ) was estimated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The pore volume ( $V_m$ ), pore-size distribution ( $D_p$ ) and cumulative pore surface area were determined from the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. Fourier Transform Infrared (FTIR) was used to elucidate the changes in silica structure when the nickel is loaded. The spectra were recorded in transmission mode; on a Jasco 4600 spectrometer equipped with an Attenuated Total Reflection (ATR) module (Pro-One) at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and range from 1500 to 400 cm<sup>-1</sup>. Simultaneous TG/DTA analyses were carried out in order to identify the structural changes that can occur in the catalysts before and after reaction tests. The experiments were conducted on a Labsys<sup>TM</sup> Evo (1F) Setaram equipment, under non-isothermal conditions in air flow atmosphere, from ambient up to 1073 K using a heating rate of 10 K/min.

### *Catalytic performance tests*

The Dry Reforming of Methane (DRM) with carbon dioxide was carried out at atmospheric pressure in the temperature range of 823-1023 K. 100 mg of catalyst; sieved at a particle size ranging from 125 to 180  $\mu\text{m}$  was placed in a continuous fixed bed flow micro-reactor constituted of a U-shaped quartz tube of 4 mm of inner diameter and maintained between two quartz pool plugs. Prior to activity tests, the catalyst was pretreated in situ at 773 K for 2h under flowing nitrogen (60 mL/min) and then cooled to room temperature. Afterwards, the reactant feed composed of high purity gas (Alpha gas, France):  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4/4/52$  mL with a total flow rate of 60 mL/min (Gas hourly space velocity, GHSV = 36000 mL/g.h) was introduced into the reactor and the test temperature was programmably heated at 10°C/min to the desired value. The methane conversion and hydrogen production were analyzed using online Delsi chromatograph equipped with a Porapak Q column and a Flame Ionisation Detector (FID) and a second gas chromatograph (Shimadzu, 8A), equipped with a carboxsphere and molecular sieves (5Å) columns and a Thermal Conductivity Detector (TCD), respectively.  $\text{N}_2$  was used as the carrier gas. The conversion of methane ( $\alpha_{\text{CH}_4}$ ) and hydrogen yield ( $\alpha_{\text{H}_2}$ ) were determined according to the following equations:

$$\alpha_{\text{CH}_4} = \frac{(\alpha_{\text{CH}_4})_{\text{in}} - (\alpha_{\text{CH}_4})_{\text{out}}}{(\alpha_{\text{CH}_4})_{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \frac{[\text{H}_2]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (6)$$

The collection and analysis of experimental data from catalytic tests were ensured using a PowerChrom 280 data acquisition system.

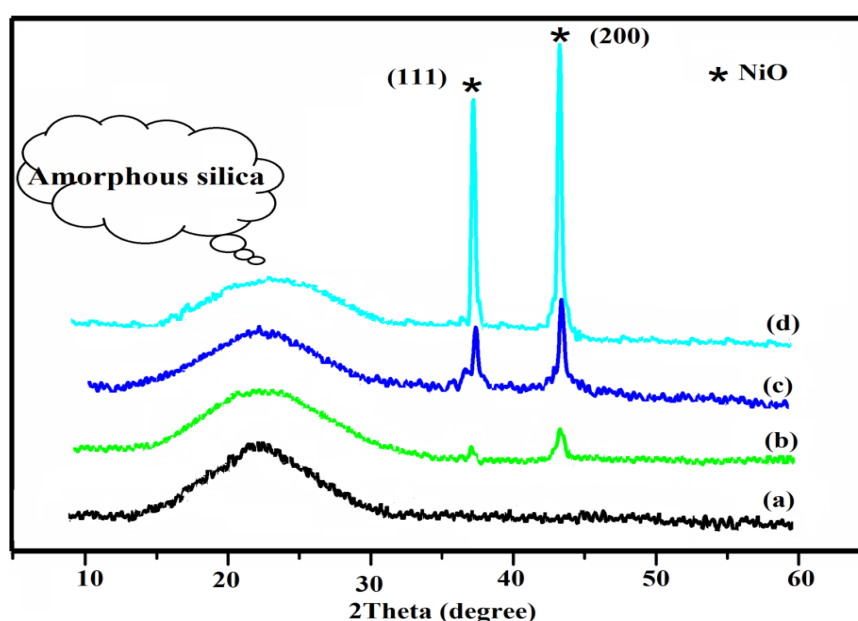
## **Results and discussion**

### *Characterization before catalytic tests*

#### *XRD analysis*

Crystal phases in the prepared MSN support and Ni-x/MSN catalysts were identified by XRD analysis. As shown in Fig. 1, a broad hump; between 15 and 30° (2 $\theta$ ) was detected in all XRD indicating an amorphous structure of the MSN support (Fig. 1a), comparable to mesoporous silica-based materials [36,39]. On the other hands, all Ni-x/MSN catalysts (Fig. 1b-d) exhibit similar patterns with additional reflection peaks at 2 $\theta$  = 37.3° and 43.2° (2 $\theta$ ), ascribing to (111) and (200) planes of NiO crystals, respectively [26]. At lower Ni content (5%), the

diffraction peaks of NiO appear weaker and wider, this is related to the existence of small particles finely dispersed, which could be beneficial for dry reforming of methane (DRM). With the increase in the nickel load to 10 wt.%, the intensity of NiO reflections increase slightly but further increasing the Ni content up to 20 wt.%, these reflections increase significantly indicating the formation of large NiO nanocrystals. This result is in agreement with the NiO size estimated by the Debye-Sherrer formula (Table 1), which shows an increase in the size of the NiO nanocrystals with the higher Ni loading. The presence of an extra phase such as Ni phyllosilicates, frequently reported for various Ni supported on mesoporous silica was not observed in the MSN support indicating that MSN support is inert and stable at high temperatures.



**Fig. 1 - XRD patterns of MSN (a) and Ni-x/MSN with (x=5% (b), 10% (c) and 20% (d)).**

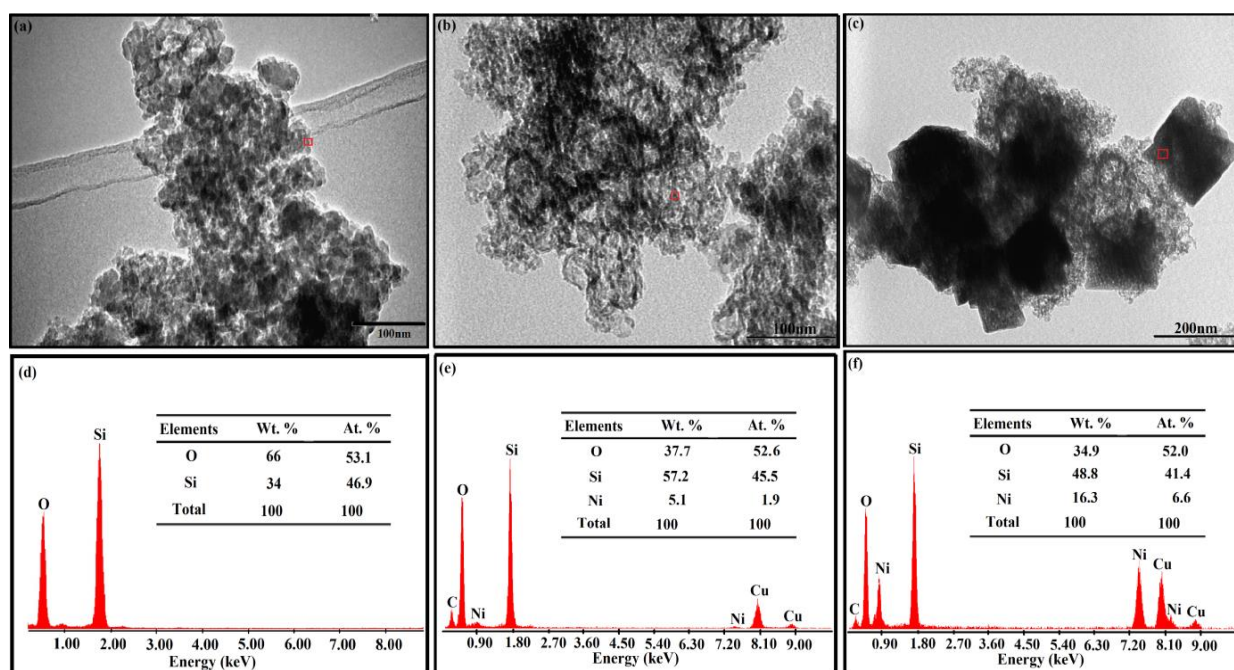
**Table 1 - NiO crystal size of Ni-x/MSN catalysts.**

| Fresh catalysts | NiO crystal size (nm) |
|-----------------|-----------------------|
| Ni-5%/MSN       | 10.9                  |
| Ni-10%/MSN      | 30.0                  |
| Ni-20%/MSN      | 45.3                  |

#### *TEM analysis*

Fig. 2 depicts TEM images and EDS microanalysis of MSN support and Ni-x/MSN catalysts with x = 5 and 20 wt.%. As seen in TEM micrographs (Fig. 2a), The MSN support shows irregularly shaped particles silica as nano-sized clusters with the atomic ratio close to 2 (Fig. 2d). This microstructure of nano-silica particles is frequently observed in various mesoporous

silica-based materials [40,41]. The addition of nickel shows some effects in the microstructure of MSN surface. In the case of Ni-5%/MSN catalyst (Fig. 2(b, e)), wormlike mesoporous structure can be observed and no obvious particles of NiO was identified implying that most of the nickel species are probably loaded inside the silica framework or highly dispersed due to their interaction with MSN surface charge in accordance with the results reported over numerous Ni-based silica materials [42,43]. Another shape of surface morphology was observed in the case of Ni-20%/MSN catalyst (Fig. 2(c, f)). At higher Ni loading (Ni-20%/MSN), the large isolated nanoparticles of NiO crystals as cubic blocs were grown with heterogeneous sizes ranging from 100 to 250 nm. Some of them are surrounded by nano-sized silica and formed a core shell structure as already reported in the study of ethanol steam reforming over NiMO@SiO<sub>2</sub> [44].



**Fig. 2 - TEM micrographs and EDS chemical analysis of MSN support (a, d), Ni-5%/MSN (b, e) and Ni-20%/MSN (c, f) catalysts.**

### Textural properties

The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), Pore volume ( $V_p$ ) and average pore size ( $D_p$ ) of silica support extracted from pumice (MSN) and nickel-loaded silica catalysts (Ni-x/MSN) are summarized in Table 2. For MSN support, the BET surface area is 422 m<sup>2</sup>/g greater than that of commercial silica (327 m<sup>2</sup>/g) [45] and silica nanoparticles derived from husk rice (120-288 m<sup>2</sup>/g) [46,47]. The other textural parameters showed that the silica prepared by the aforementioned method leads to a mesoporous material as shown in TEM microscopy. In Ni-

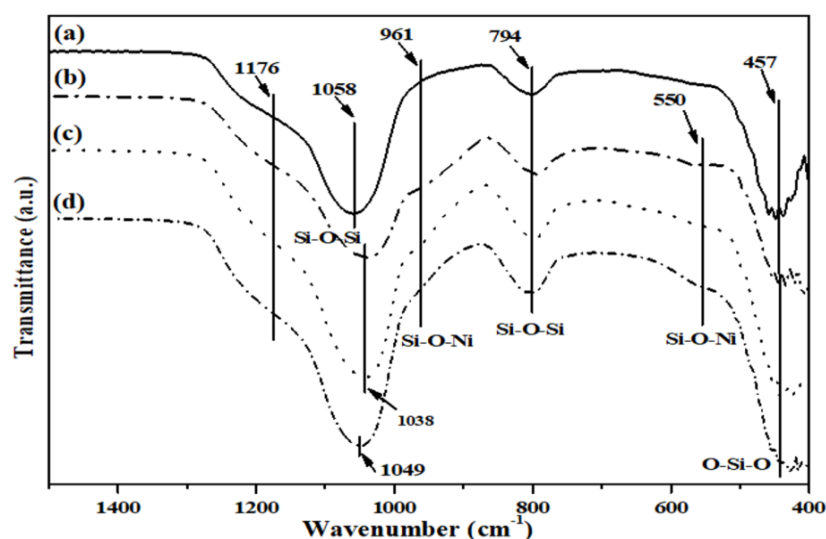
x/MSN catalysts, the gradual addition of Ni considerably reduces the BET surface area and the pore volume, in agreement with the introduction of NiO nanocrystals in the silica framework and blockage of mesopores [48]. The average pore size of Ni-x/MSN catalysts becomes larger with increasing Ni load suggesting that some NiO particles on the outer surface generate interparticle pores that are beneficial in numerous catalytic reactions [49]. Similar result was observed on Ni supported on mesoporous molecular sieves Ni/SBA-15 [50].

**Table 2 - Textural properties of MSN and Ni-x/MSN catalysts.**

| Catalysts  | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $D_p$ (nm) |
|------------|--------------------------------------------|----------------------------------|------------|
| MSN        | 422                                        | 0.634                            | 5.55       |
| Ni-5%/MSN  | 128                                        | 0.108                            | 6.78       |
| Ni-10%/MSN | 107                                        | 0.093                            | 7.09       |
| Ni-20%/MSN | 95                                         | 0.074                            | 7.27       |

#### *FTIR spectroscopy*

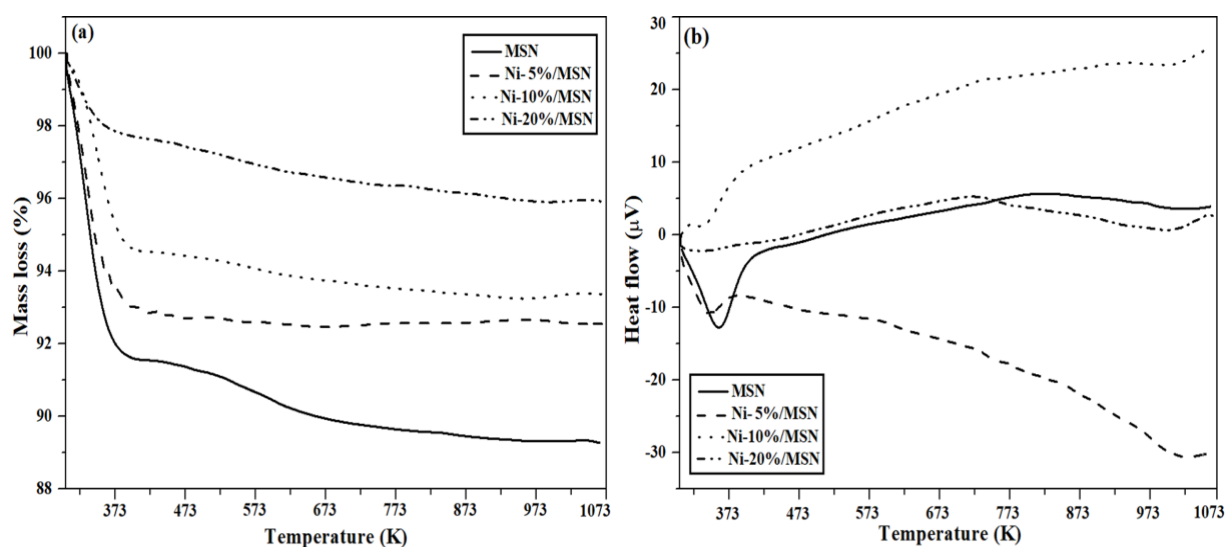
To understand the adding effect of Ni loading as oxide on the surface and structure properties of the prepared support catalyst MSN, the FTIR analysis was used. Fig. 3 compares the FTIR spectra of the fresh MSN and Ni(x)/MSN catalysts. For MSN support, all the absorption bands observed between 1500 and 400  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3a) are characteristic of amorphous silica with tetrahedral coordination of  $[\text{SiO}_4]$  units. On the other hands, the bands centered at 1058 and 794  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3a) are ascribable to stretching vibration modes of siloxane groups (Si-O-Si) of the mesoporous framework while that at 457  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to O-Si-O angle deformation mode [51]. In the IR spectra of Ni-x/MSN catalysts (Fig. 3b-d), these bands have undergone a significant changes. In fact, the typical silica bands at 1058 and 457  $\text{cm}^{-1}$  are shifted towards lower values with the increase of Ni content, indicating the incorporation of Ni within the silica network in agreement with the TEM results. This can also be related to the existence of a strong interaction between the NiO and MSN surface leading to the formation of Si-O-Ni<sup>2+</sup> bonds [52]. The same results were observed in silica supported cobalt catalysts and cobalt- copper and nickel loaded-silica/zirconia catalysts [53,54]. Additional vibration bands at 961 and 550  $\text{cm}^{-1}$  become visible with the increase of Ni loading and may be associated to Si-O-Ni bonds thus confirming the observations reported above.



**Fig. 3 - FTIR spectra of MSN (a) and fresh Ni-x/MSN catalysts with (x=5% (b), 10% (c) and 20% (d)).**

#### TG/DTA analysis

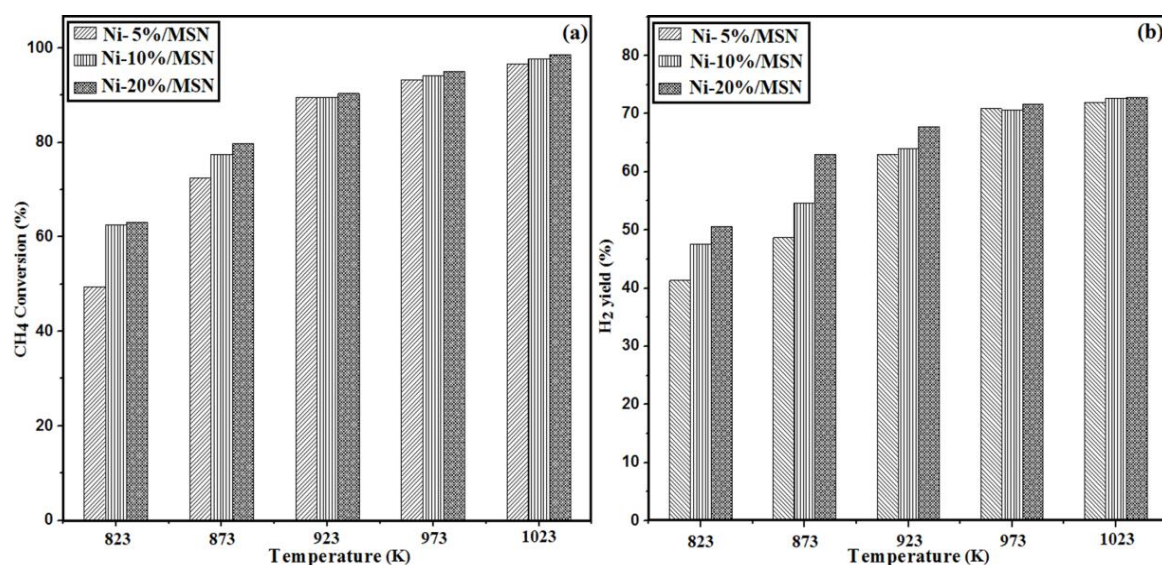
Thermal behavior of MSN and Ni loaded MSN catalysts were examined in controlled air atmosphere between ambient and 1073 K. Fig. 4 illustrates the thermal profiles (TG/DTA) of different catalysts. The first weight loss visible before 400 K (Fig. 4a) was attributed to physical water adsorbed on surface catalysts. The weight loss recorded on MSN support was evaluated at 8.5% and accompanied by an endothermic effect (Fig. 4b). This value decreases as the increase in Ni loading to reach less than 2% at Ni-20%/MSN. The addition of Ni prevents the adsorption of water molecules on the surface of the support and thus reduces their interactions. A second mass loss with a tiny amplitude; between 420 and 620 K is attributed to different Si-O-H and Si-O-Ni species in the surface of (Ni-x/MSN) catalysts as evidenced by IR analysis.



**Fig. 4 - TG/DTA profiles of MSN and fresh Ni-x/MSN catalysts.**

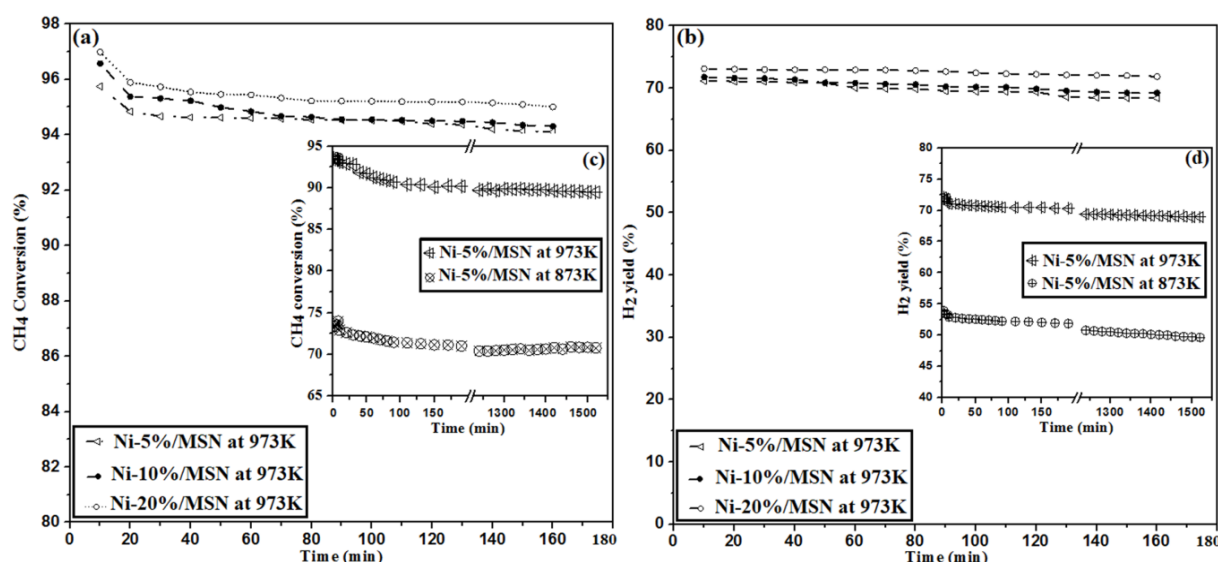
### *Catalytic measurements*

The impact of the new prepared MSN support on the catalytic performance of Ni-x/MSN catalysts with various Ni content ( $x = 5\%$ ,  $10\%$  and  $20\%$ ) was examined in the DRM reaction between 823 and 1023 K. Contrary to what is reported in literature [49,55], the catalytic measurements presented here; were carried out on catalysts which were pretreated in situ under  $N_2$  atmosphere (60 mL/min) without any prior reduction. Initially, blank tests were conducted in the range of reaction temperature investigated and showed that the non-catalytic gas phase reaction is negligible. In addition, a very low catalytic activity less than 3% was recorded on the new catalytic support MSN at 1023 K. The catalytic performances of Ni-x/MSN with respect to the reaction temperature were preliminary compared in terms of methane conversion and hydrogen yield and the results obtained are presented in Fig. 5. It can be seen that the conversion of methane (Fig. 5a) strongly depends on both the reaction temperature and the nickel content. For all Ni-x/MSN catalysts; the conversion of methane increases gradually with the reaction temperature and reaches the value more than 90% at 973 K, in accordance with the endothermic character of the DRM reaction which is more favourable at high reaction temperature. Beyond 973 K, the methane conversion over Ni-5%/MSN, Ni-10%/MSN and Ni-20%/MSN tends to a steady state indicating the maximum conversion limit. Concomitantly, hydrogen production shows similar trend as the methane conversion and attains a maximum value of 70% at the temperature over 923 K, for the all Ni-x/MSN catalysts tested (Fig. 5b). It seems that Ni loading more than 5% does not improve the hydrogen production. This may be correlated with the optimum content and dispersion of Ni active sites available for the DRM reaction which is reached by Ni-5%/MSN and also due to the large BET surface area (Table 2). At high Ni content greater than 5%, the dispersion limit loading is exceeded and probably leads to the formation of some Ni agglomerates as cluster on the surface catalysts particularly on Ni-20%/MSN. These Ni clusters when they exceed certain dimensions become non-reactive for hydrogen production [56]. Comparison of the reactivity results with literature data shows that a better catalytic performance is obtained at 973 K over Ni-5% loaded on the MSN support prepared from pumice, compared to conventional silica or many other silica supports that require more reactive metallic content on the surface [57,58].



**Fig. 5 - Methane conversion (a) and hydrogen yield (b) of Ni-x/MSN over the DRM reaction.**

The catalytic stability is a fundamental criterion in the estimation of catalyst performance. For that purpose, the catalytic stability of Ni-x/MSN catalysts was assessed by long-term tests as a function of time at optimum temperature of 973 K, for 3 and 25 h. The experiments were conducted under the same reaction conditions as used previously and the catalytic results are shown in Fig. 6. All the catalysts were relatively stable during the test period of reaction. The loss in hydrogen yield during 25 h of catalytic activity is less than 3% at 973 K ( $C_{1h}/C_{25h} = 2.5\%$ , with  $C_{1h}$  and  $C_{25h}$  are the H<sub>2</sub> yields at 1h and 25h respectively) (Fig. 6b). This value is very significant when compared with other Ni-based silica catalysts such as Ni supported over silica prepared by Flame Spray Pyrolysis (FSP) [59] or Ni deposited on commercial silica [42] which presented a rapidly reduced activity during the DRM reaction. Conservation of the catalytic activity over a long time reveals the presence of active sites constituted by nanoparticles of Ni<sup>0</sup> homogeneously distributed on support surface as evidenced later. Furthermore, the catalytic support formed by the mesoporous silica has a great effect on the dispersion of Ni<sup>0</sup>. In fact, the existence of silanol groups ( $\equiv\text{Si-O-H}$ ) on silica surface which were turned into Si-O-Ni species by adding nickel as oxide, preserves the dispersion of the metallic particles; generated in situ during the DRM reaction of any possible deactivation by the carbonaceous deposit even at higher reaction temperatures [52,60]. The unique dispersion property of the new MSN support allows avoiding the severe sintering of Ni nanoparticles and thus limits the coking during the catalytic reaction.



**Fig. 6 - Catalytic stability of Ni-x/MSN over the DRM reaction. Methane conversion (a) and hydrogen yield (b).**

### *Characterization of spent catalysts*

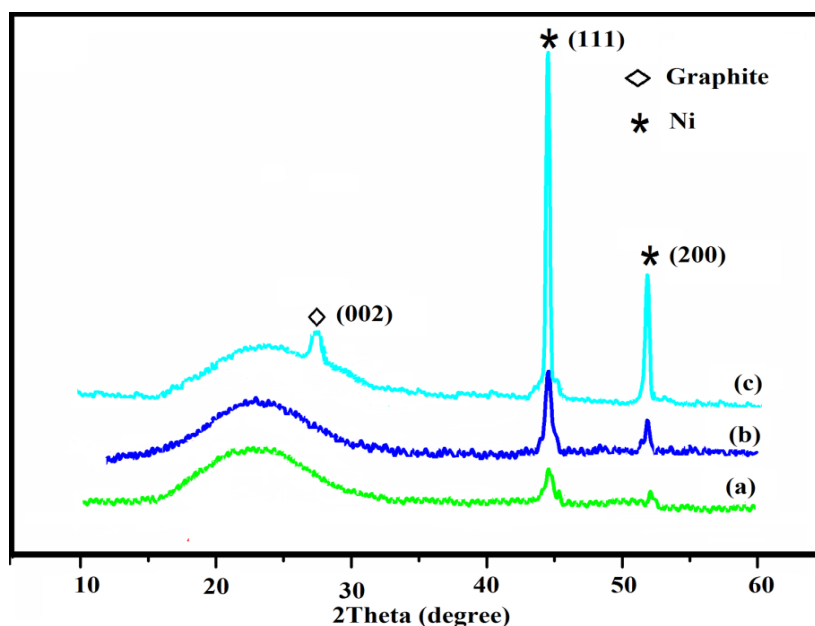
#### *DRX analysis*

XRD patterns of spent catalysts Ni-x/MSN after 25 h on stream and at 973 K, are depicted in Fig. 7. The amorphous nature of silica structure was not modified after catalyst tests as can be seen in all XRD spectra. On the other hands, two extra reflection peaks at 44.5° and 52.9° (2θ) were observed and attributed respectively to (111) and (200) planes of metallic nickel. These metallic species are responsible for the DRM reaction [42]. In fact, the small sizes of Ni particles with high dispersion lead to better catalytic activity and good stability and selectivity towards hydrogen production. The determination of Ni<sup>0</sup> particle size from XRD, using the Debye-Scherrer equation is given in Table 3. Obviously, the Ni<sup>0</sup> particles in the spent catalysts are nano-sized with average diameter of the order of 11-63 nm depending on the Ni loading in catalysts. On the basis of these results, it is seen that the NiO in fresh catalysts was completely reduced to Ni<sup>0</sup> during the catalytic reaction with the formation of nano-sized particles, notably for low Ni loading catalysts. The methane in the reaction mixture constitutes the reducing agent of the Ni<sup>2+</sup> catalysts at higher temperature as can be reported elsewhere [57]. The reduction process could be schematized by the following equation:



In addition, the XRD diagrams showed the presence of supplementary diffraction peak at 26° (2θ), exclusively for Ni-20%/MSN catalyst (Fig. 7c). This reflection is absent in spent

catalysts with low Ni contents (Fig. 6(a, b)) and can be attributed to (002) plane of the graphitic network reflecting the carbon deposition which is reported to be inactive in the DRM reaction [48].



**Fig. 7 - XRD patterns after catalytic tests of Ni-x/MSN (Ni-5% (a), Ni-10% (b) and Ni-20% (c)).**

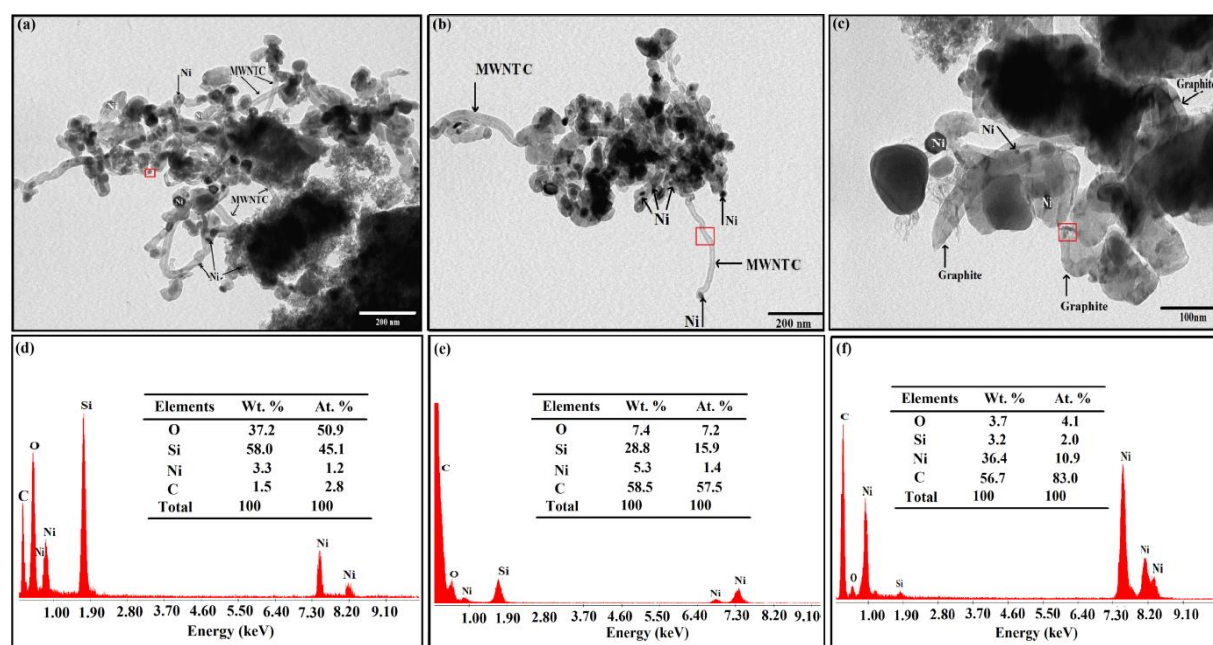
**Table 3 -Ni<sup>0</sup> crystal size of spent Ni-x/MSN catalysts.**

| Spent catalysts | Ni <sup>0</sup> crystal size (nm) |
|-----------------|-----------------------------------|
| Ni-5%/MSN       | 9                                 |
| Ni-10%/MSN      | 11                                |
| Ni-20%/MSN      | 63                                |

#### *MET after catalytic tests*

Presence of metallic nickel on surface of spent catalysts after 25 h on stream and at 973 K was further evidenced by TEM examination as shown in Fig. 8. Some darker gray metallic nanoparticles were observed with different sizes ranging from 5 to 40 nm and randomly distributed on the surface, especially for catalysts with a lower Ni loading (< 10%). These nanoparticles tend to form small, isolated agglomerates with sizes up to 100 nm, when Ni increases in the MSN catalyst as shown in Fig. 8c. Their identification by chemical microanalysis EDS reveals that they are metallic Ni nanoparticles (Fig. 8 (d, e, f)) which are produced in situ from NiO-catalysts during the catalytic process. On the other hand, hollow tubular structures of different lengths and sizes with outer diameters of about 10-40 nm, due to carbon deposition. These carbon kinds consist of curved and Multi-Walled Carbon NanoTubes (MWCNTs) that is developed and randomly spread during the DRM reaction,

probably due to the precipitation of crystalline carbon species on Ni-catalysts [39]. Some of them are open and leave the large Ni particles on the tips as shown in (Fig. 8(a, b)) whilst others are closed without particles, mainly for Ni-20%/MSN catalyst (Fig. 8c), meaning that some Ni crystallites have diffused from the surface of catalysts along MWCNTs. According to several studies, the presence of Ni crystallites on the tips of MWCNTs doesn't induce the deactivation process but instead, it is known to be active in the DRM reaction [61]. It should also be noted that a small fraction of Ni particles is found to be coated with carbon shells presumably as carbon graphite (Fig. 8c). This form of metallic species is deemed inactive towards the production of hydrogen via the DRM reaction [62]. From all TEM micrographs, the mesoporous nature of silica support was maintained even after high reaction temperature and no visible microstructural change was detected. It is well known that silica is resistant to severe temperature conditions as stated in previous discussions.

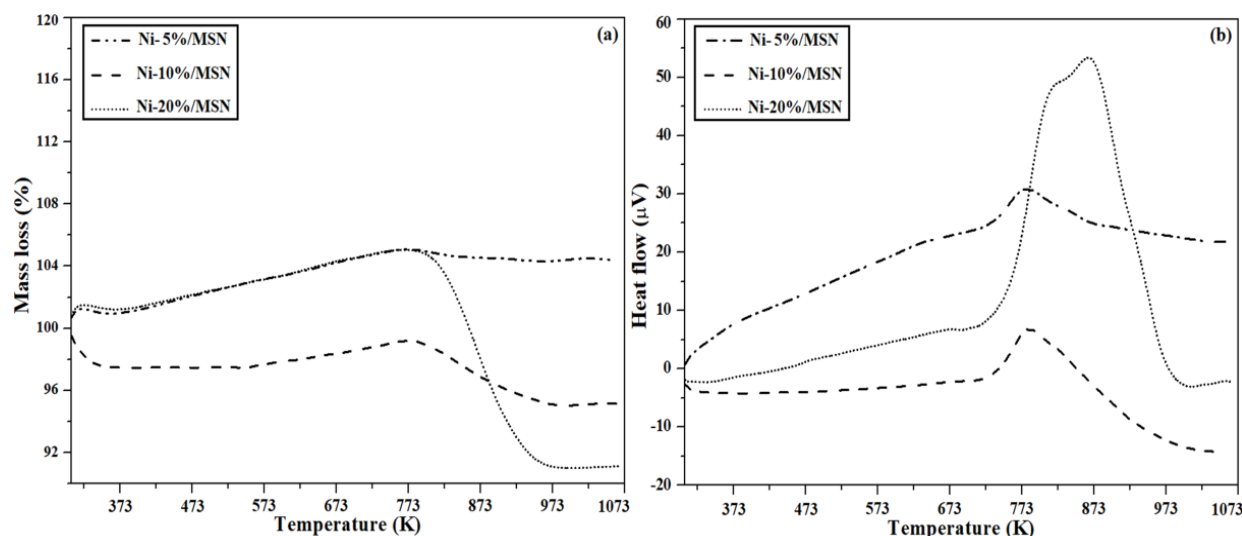


**Fig. 8 - TEM-EDS of spent catalysts (Ni-5%/MSN (a, d), Ni-10%/MSN (b, e) and Ni-20%/MSN (c, f)).**

### TG/DTA

The TG/DTA analysis was used to estimate the amount of carbonaceous species and Ni particles present in spent catalysts under air atmosphere. Fig. 9 shows the thermal profiles of Ni-x/MSN catalysts with different Ni loading after the DRM reaction at 973 K for 25 h. Two distinctive thermal steps can be discerned in TG curves. The first is represented by a weight gain between 373 and 773 K and is appeared proportional to the nickel content in catalyst. The weight gain was attributed to the oxidation of metallic nickel species generated in situ

during the reaction as was evidenced by the XRD and TEM-EDS. The amount of nickel estimated from TG curves (Table 4) is in good agreement with the theoretical values meaning that all initial nickel oxide-catalysts were entirely reduced. The second thermal step is observed between 773 and 973 K and related to the weight loss which becomes large with the Ni loading. This is caused by the oxidation reaction of carbonaceous deposits formed during the reaction. It could be clearly seen that the weight loss over Ni-20%/MSN (14%) was much higher than those over the used Ni-10%/MSN (4%) and Ni-5%/MSN (1%), in agreement with the results of XRD and TEM-EDS analyses. Due to oxidation of carbon deposits on the Ni-x/MSN catalyst surfaces, exothermal effects can be shown in the DTA curves. For the Ni loading less than 10%, a small flared exothermic peak was appeared at maximum of 908 K (Fig. 9b) suggesting the presence of the amorphous and/or MWCNTs carbon. However, the Ni-20%/MSN exhibits two significant unresolved DTA peaks between 723 and 1023 K, probably belonging two different kinds of carbon deposits on the surface as can be seen in XRD and TEM-EDS. At higher oxidation temperature, the presence of graphitic carbon alongside of other carbon forms is certain. The amount of the graphite carbon formed over Ni-20%/MSN catalyst remains less than that of other silica supports reported elsewhere [42,63].



**Fig. 9 - TG/DTA profiles of spent Ni-x/MSN catalysts.**

**Table 4 - Contents of nickel and carbon deposits determined from TG data.**

| Spent catalysts | Nickel content | Carbon content |
|-----------------|----------------|----------------|
| Ni-5%/MSN       | 5              | 1              |
| Ni-10%/MSN      | 9.72           | 4              |
| Ni-20%/MSN      | 19.75          | 14             |

## **Conclusion**

On the basis of the results obtained in the present study, it can be concluded that the new silica (MSN) prepared from natural resource has good textural features by comparing with other silica-based catalyst supports and which could be a potential candidate in many catalytic reactions. The incorporation of low NiO contents on the MSN surface (Ni-5%/MSN and 10%/MSN) by impregnation method leads to a homogeneous distribution characterized by the presence of small NiO particles with high dispersion as shown by TEM-EDS microscopy. The catalytic activity of these catalysts in the DRM reaction was examined between 823 and 1023 K and showed that NiO was reduced into Ni<sup>0</sup> under the catalytic test conditions without aggregation of Ni particles due to strong metal support interactions that inhibit the migration of Ni particles and promotes the sintering resistance behavior. The in situ generation of Ni particles, confirmed by XRD and TG/DTA results and their distribution have a significant effect on the hydrogen production yield. In fact, it was found that Ni-5%/MSN presents the highest activity and long-term stability towards hydrogen production with 68% even 25 h on stream and at 973 K, due to the formation of small Ni particles with well-dispersion which improves the coke resistance and anti-sintering property. Concomitantly, hollow tubular structure consisting of Multi-Walled Carbon NanoTubes (MWCNTs) with different morphologies was developed during the reaction and some of them accommodate Ni particles on the tip, especially for low Ni content. These carbon deposits, not exceeding 4% in Ni-10%/MSN catalyst improve the catalytic activity and prevent Ni particles from agglomeration. Further increase in the Ni loading promotes carbon formation thus reaching 14% for Ni-20%/MSN catalyst with the apparition of graphitic carbon and large Ni particles as demonstrate by MET-EDS microscopy and TG/DTA results. This kind of Ni is reported inactive in the DRM reaction. The low-cost MSN prepared herein can be considered as a potential support for active phases such as Ni species for the DRM reaction because of its better microstructural characteristics compared to those obtained of others silica reported in the literature which requires complex synthesis protocols.

## **Acknowledgements**

This research was financially supported by University of Mohammed V-Morocco under the Project No. SCH 04/09. The authors are grateful to CNRST-UATRS (Morocco) for the technical assistance in microscopy analysis (TEM-EDS).

## **References**

- [1] Choi B, Panthi D, Nakoji M, Kabutomori T, Tsutsumi K, Tsutsumi A. Novel hydrogen production and power generation system using metal hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:6197-6206.
- [2] Dufour J, Serrano DP, Gálvez JL, Moreno J, González A. Hydrogen production from fossil fuels: life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions. *Energ Fuel* 2011;25:2194-2202.
- [3] Lakshmana Reddy N, Navakoteswara Rao V, Mamatha Kumari M, Raghava Reddy K, Ravi P, Sathish M, Karthik M, Muthukonda Venkatakrishnan S, Inamuddin. Nano-structured semiconducting materials for efficient hydrogen generation. *Environ Chem Lett* 2018:1-32.
- [4] Acar C, Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1-12.
- [5] Muradov N. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:14058-14088.
- [6] Baykara SZ. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int J Hydrogen Energy* 2018:1-10.
- [7] Çelik D, Yıldız M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:23395-23401.
- [8] Nahar G, Mote D, Dupont V. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renew Sust Eerg Rev* 2017;76:1032-1052.
- [9] Cruz PL, Navas AZ, Iribarren D, Dufour J. Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2018:1-8.
- [10] Wang M, Fu Z, Yang Z. Tuning the Performance of Ni-Based Catalyst by Doping Coinage Metal on Steam Reforming of Methane and Carbon-Tolerance. *Fuel Cells* 2014;14:251-258.
- [11] Gopaul SG, Dutta A. Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:6307-6318.
- [12] Drent E, Budzelaar P. The oxo-synthesis catalyzed by cationic palladium complexes,

- selectivity control by neutral ligand and anion. *J Organomet Chem* 2000;593-594:211-225.
- [13] Portofino S, Casu S, Iovane P, Russo A, Martino M, Donatelli A, Galvagno S. Optimizing H<sub>2</sub> production from waste tires via combined steam gasification and catalytic reforming. *Energy Fuel* 2011; 25:2232-2241.
- [14] Chung WC, Chang MB. Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH<sub>4</sub> and possible synergistic effects. *Renew Sust Energy Rev* 2016;62:13-31.
- [15] Arbag H, Yasyerli S, Yasyerli N, Dogu G. Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:2296-2304.
- [16] Yue L, Li J, Chen C, Fu X, Xia X, Gong Y, Xia X, Hou J, Xiao C, Chen X, Zhao L, Ran G, Wang H. Thermal-stable Pd@ mesoporous silica core-shell nanocatalysts for dry reforming of methane with good coke-resistant performance. *Fuel* 2018;218:335-341.
- [17] Ballarini AD, De Miguel SR, Jablonski EL, Scelza OA, Castro AA. Reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> on Pt-supported catalysts: effect of the support on the catalytic behaviour. *Catal today* 2005;107:481-486.
- [18] Khani Y, Shariatnia Z, Bahadoran F. High catalytic activity and stability of ZnLaAlO<sub>4</sub> supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chem Eng J* 2016;299:353-366.
- [19] De Vasconcelos BR, Minh DP, Lyczko N, Phan TS, Sharrock P, Nzihou A. Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts. *Fuel* 2018;226:195-203.
- [20] Zhao X, Li H, Zhang J, Shi L, Zhang D. Design and synthesis of NiCe@m-SiO<sub>2</sub> yolk-shell framework catalysts with improved coke- and sintering-resistance in dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2016;42:11333-11345.
- [21] Gil A, Diaz A, Gandia LM, Mantes M. Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts. *Appl Catal A-Gen* 1994;109:167-179.
- [22] Hana JW, Parka JS, Choib MS, Lee H. Uncoupling the Size and Support Effects of Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane. *Appl Catal B-Environ* 2017;203:625-632.
- [23] Wang N, Qian W, Chu W, Wei F. Crystal-plane effect of nanoscale CeO<sub>2</sub> on the

- catalytic performance of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. Catal Sci Technol 2016;3594:3605.
- [24] Barroso-Quiroga MM, Castro-Luna AE. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. Int J Hydrogen Energy 2010;35:6052-6056.
- [25] Fang X, Zhang J, Liu J, Wang C, Huang Q, Xu X, Peng H, Liu W, Wang X, Zhou W. Methane dry reforming over Ni/Mg-Al-O: On the significant promotional effects of rare earth Ce and Nd metal oxides. J CO<sub>2</sub> Util 2018;25:242-253.
- [26] Huang F, Wang R, Yang C, Driss H, Chu W, Zhang H. Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO<sub>2</sub> catalysts for dry reforming of methane to hydrogen. J Energy Chem 2016;25:709-719.
- [27] Zhao Y, Li H, Li H. NiCo@ SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst with high activity and long lifetime for CO<sub>2</sub> conversion through DRM reaction. Nano Energy 2018;45:101-108.
- [28] Pan YX, Liu CJ, Shi P. Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for carbon dioxide reforming of methane. J Power Sources 2008;176:46-53.
- [29] Chung WC, Chang MB. Simultaneous Generation of Syngas and Multiwalled Carbon Nanotube via CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Reforming with Spark Discharge. ACS Sustain Chem Eng 2016;5:206-212.
- [30] Konrat K, Chompoopitch T, Pacharaporn Y, Jirapat P, Cheewapon C, Apiluck E, Winadda W, Weerawut C, Sakhon R, Kajornsak F, Komkrit S, Tawatchai C. Present Advancement in Production of Carbon Nanotubes and Their Derivatives from Industrial Waste with Promising Applications. Kona Powder Part J 2017;34:24-43.
- [31] Zhu J, Peng X, Yao L, Shen J, Tong D, Hu C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane. Int J Hydrogen Energy 2011;36:7094-7104.
- [32] Pompeo F, Nichio NN, Gonzalez MG, Montes M. Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. Catal Today 2005;107-108:856-862.
- [33] Károlyi J, Németh M, Evangelisti C, Sáfrán G, Schay Z, Horváth A, Somodi F. Carbon dioxide reforming of methane over Ni-In/SiO<sub>2</sub> catalyst without coke formation. J Ind Eng Chem 2018;58:189-201.
- [34] Zhang Q, Zhang T, Shi Y, Zhao B, Wang M, Liu Q, Wang J, Long K, Duan Y, Ning P.

- A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. *J CO<sub>2</sub> Util* 2017;17:10-19.
- [35] Lovell E, Jiang Y, Scott J, Wang F, Suhardja Y, Chen M, Huang J, Amal R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts: altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature. *Appl Catal A-Gen* 2014;473:51-58.
- [36] Qian L, Huang K, Wang H, Kung MC, Kung HH, Li J, Chen G, Du Q. Evaluation of the catalytic surface of Ni impregnated meso-microporous silica KIT-6 in CH<sub>4</sub> dry reforming by inverse gas chromatography. *Micropor Mesopor Mat* 2017;243:301-310.
- [37] Kaydouh MN, El Hassan N, Davidson A, Casale S, El Zakhem H, Massiani P. Highly active and stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by a “two solvents” method for dry reforming of methane. *Micropor Mesopor Mat* 2016;220:99-109.
- [38] Mourhly A, Khachani M, El Hamidi A, Kacimi M, Halim M, Arsalane S. The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock. *Nanomater Nanotechno* 2015;5:1-7.
- [39] Omoregbe O, Danh HT, Huy CN, Setiabudi HD, Abidin SZ, Truong QD, Vo DVN. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:11283-11294.
- [40] Zaky RR, Hessien MM, El-Midany AA, Khedr MH, Abdel-Aal EA, El-Barawy KA. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. *Powder Technol* 2008;185:31-35.
- [41] Kamath SR, Proctor A. Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization. *Cereal Chem* 1998;75:484-487.
- [42] Cai W, Ye L, Zhang L, Ren Y, Yue B, Chen X, He H. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: The effect of anchoring. *Materials* 2014;7:2340-2355.
- [43] Liu L, Xiaojian M, Jing L. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study of traditional preparation and microwave modification methods. *Int J Energy Res* 2014;38:860-874.
- [44] Kang S, Kwak BS, Kang M. Synthesis of Ni-alkaline earth metals particles encapsulated by porous SiO<sub>2</sub> (NiMO@SiO<sub>2</sub>) and their catalytic performances on ethanol steam reforming. *Ceram Int* 2014;40:14197-14206.

- [45] Lu P, Hsieh YL. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technol* 2012;225:149-155.
- [46] Liou TH. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Mat Sci Eng A* 2004;364:313-323.
- [47] Zhang YC, You Y, Xin S, Yin YX, Zhang J, Wang P, Zheng XS, Cao FF, Guo YG. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy* 2016;25:120-127.
- [48] Donphai W, Faungnawakij K, Chareonpanich M, Limtrakul J. Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane. *Appl Catal A-Gen* 2014;475:16-26.
- [49] Sidik SM, Jalil AA, Triwahyono S, Abdullah TAT, Ripin A. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/mesostructured silica nanoparticles (Ni/MSN). *RSC Adv* 2015;47:37405-37414.
- [50] Gálvez ME, Albarazi A, Da Costa P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures. *Appl Catal A-Gen* 2015;504:143-150.
- [51] Wang Z, Liu Q, Yu J, Wu T, Wang G. Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods. *Appl Catal A-Gen* 2003;239:87-94.
- [52] Liu Z, Zhou J, Cao K, Yang W, Gao H, Wang Y, Li H. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: one-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Appl Catal B-Environ* 2012;125:324-330.
- [53] Gao X, Tan Z, Hidajat K, Kawi S. Highly reactive Ni-Co/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane. *Catal today* 2017;281:250-258.
- [54] Rossetti I, Lasso J, Nichele V, Signorello M, Finocchio E, Ramis G, Di Michele A. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming. *Appl Catal B-Environ* 2014;150:257-267.
- [55] Gao XY, Hidajat K, Kawi S. Facile synthesis of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst by sequential hydrogen/air treatment: A superior anti-coking catalyst for dry reforming of methane. *J CO<sub>2</sub> Util* 2016;15:146-153.

- [56] Fan MS, Abdullah AZ, Bhatia S. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub>: preparation, characterization and activity studies. *Appl Catal B-Environ* 2010;100:365-377.
- [57] Venugopal A, Kumar SN, Ashok J, Prasard DH, Kumari VD, Prasard KBS, Subrahmanyam M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1782-1788.
- [58] Ermakova MA, Ermakov DY, Kuvshinov GG. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon Part I. Nickel catalysts. *Appl Catal A-Gen* 2000;201:61-70.
- [59] Lovell EC, Jason S, Rose A. Ni-SiO<sub>2</sub> catalysts for the carbon dioxide reforming of methane: varying support properties by flame spray pyrolysis. *Molecules* 2015;20:4594-4609.
- [60] Zhang Q, Wang M, Zhang T, Wang Y, Tang X, Ning P. A stable Ni/SBA-15 catalyst prepared by the ammonia evaporation method for dry reforming of methane. *RSC Adv* 2015;5:94016-94024.
- [61] Lotina AS, Daza L. Long term stability test of Ni-based catalyst in carbon dioxide reforming of methane. *Appl Catal A-Gen* 2014;474:107-113.
- [62] Wolfbeisser A, Sophiphun O, Bernardi J, Wittayakun J, Föttinger K, Rupprechter G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catal Today* 2016;277:234-245.
- [63] Yang WW, Liu HM, Li YM, Zhang J, Wu H, He DH. Properties of yolk-shell structured Ni@SiO<sub>2</sub> nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas. *Catal Today* 2016;259:438-445.

## **Chapitre VII:**

### **Selective gas phase conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources**

*Research on Chemical Intermediates*

VOLUME 36

NUMBER 5

2010

ISSN 0932-6166

# *Research on* **CHEMICAL INTERMEDIATES**

*An International Journal*

*Editors: M. Anpo, S. Coluccia and K. Vinodgopal*

now available online - see [www.springerlink.com/11164](http://www.springerlink.com/11164).

 Springer

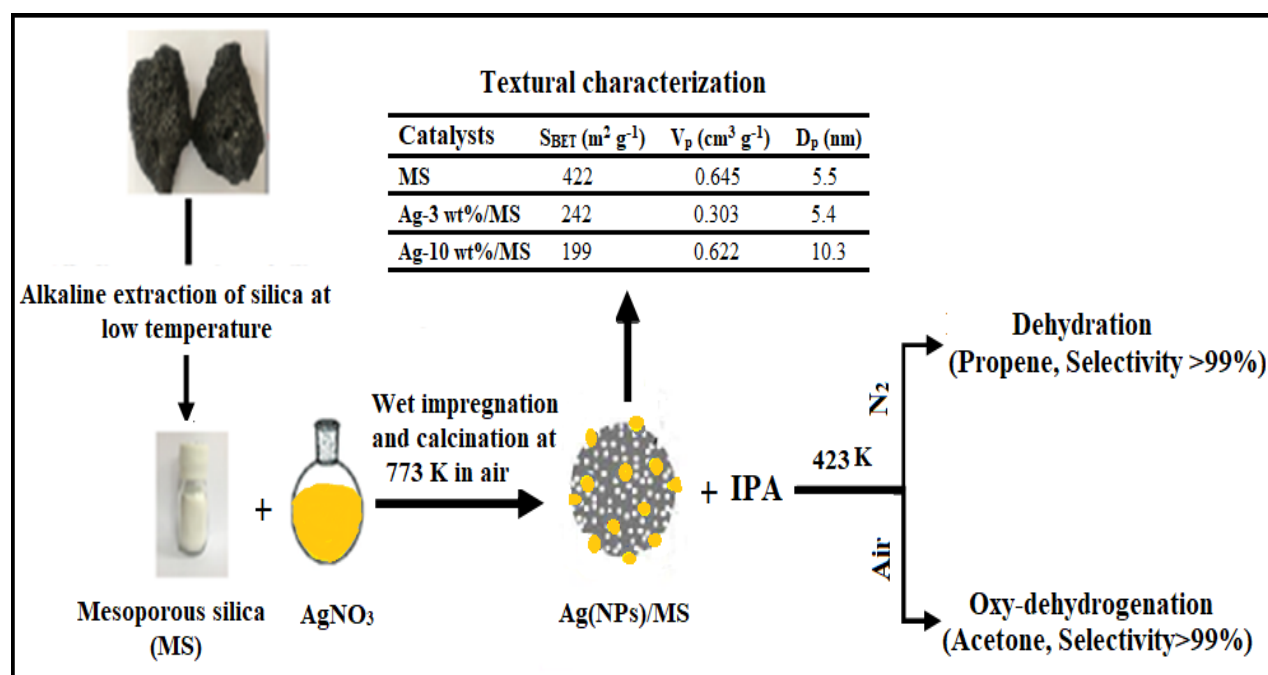
**Selective gas conversion of isopropyl alcohol over silver nanoparticles (Ag-NPs) supported on new mesoporous silica precipitated from natural resources**

Asmaa Mourhly, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim and Said Arsalane\*

Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Center of Sciences of Materials, University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

\*Corresponding author: [pr.saidarsalane@gmail.com](mailto:pr.saidarsalane@gmail.com)

**Graphical Abstract**



## **Highlights**

- A new mesoporous silica produced from pumice was used as support for Ag nanoparticles.
- Catalytic gas phase conversion of isopropyl alcohol under N<sub>2</sub> and air was investigated.
- Ag supported on new silica selectively provides acetone by oxidative dehydrogenation.
- Silica support preserves the agglomeration of Ag and promotes the redox properties.
- Oxidative dehydrogenation of Ag-catalysts is governed by Mars van Krevelen mechanism.

## **Abstract**

A series of silver nanoparticles (Ag-NPs) loaded onto new mesoporous silica (MS), produced from natural cheap pumice was prepared via wet impregnation and characterized by means of several analytical techniques. Catalysts Ag-x/MS with x = 3, 10 and 20 wt% have been investigated in the gas conversion of isopropyl alcohol (IPA) under N<sub>2</sub> and air atmospheres and exhibit a particular catalytic behaviors different to conventional crystalline and supported silver-based catalysts. In N<sub>2</sub> atmosphere, Ag-x/MS catalysts provide propene by dehydration process with selectivity greater than 95% whereas under the air atmosphere at low temperature ( $\leq 423$  K), the reaction only produces acetone by oxidative dehydrogenation. This bifunctionality was due to special textural properties of MS support, characterized by high specific surface area ( $423 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and Bronsted acidic sites which are formed by bridged siloxanes ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) and silanols groups ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) leading to the formation of propene and on the other hand, to the high dispersion and redox properties of Ag-NPs under air atmosphere giving rise to "Ag-O<sub>x</sub>" species which are selectively active for acetone production. The selective oxidative dehydrogenation toward acetone was confirmed by the non-detection of total oxidation products (CO/CO<sub>2</sub>) suggesting that the MS support preserves Ag-NPs against agglomeration and the redox properties of surface active "Ag-O<sub>x</sub>" during the long-time service. The exceptional surface characteristics of MS produced from pumice and its promoting effect in the dispersion of active metal elements in the conversion of IPA exceeds broad those obtained on various silica supports reported on the literature.

**Keywords:** Silver nanoparticles; Isopropyl alcohol conversion; Silver-loaded mesoporous silica; Dehydration; Oxidative dehydrogenation.

## **1. Introduction**

Metal-based nanoparticles represent a versatile class of nanostructured materials widely used in various fields of science and modern technology because of their unique optoelectronic and physicochemical properties compared to those of their corresponding bulk counterparts [1-3]. These special properties are related to the high surface area to volume ratio of nanoparticles and depend on their size, shape and chemical environment that are critically influenced by the synthesis conditions [4]. However, metallic nanoparticles have high tendency to grow into fractal structure due to their higher surface energy and the attractive van der Waals force exerted between them which greatly decreases their reactivity and affects some of their intrinsic properties such as textural features and electrical conductivity [2,5].

Supported metal nanoparticles constitute an interesting alternative and present more advantage in many respects due to surface properties of support which lead to diverse metal-support interactions and which play a central role in controlling the structure of nanoparticles and preserve their reactivity and stability [6]. Several supported metal formulations have been the subject of intense research in heterogeneous catalysis [7-9], biology and medicine [10], optic [11] and environmental science [12,13]. Among them, noble metal nanoparticles based materials have gained much attention in various catalytic reactions due to their high efficiency and selectivity. The conversion of alcohols into carbonyl compounds under diverse conditions using supported metal nanoparticles is one of the most frequently reported catalytic studies for over a decade, as it leads to various intermediates useful in several processing such as the food, cosmetic and pharmaceutical industries [14,15]. The conventional process is based on homogeneous phase alcohols transformations and generally utilizes stoichiometric amounts of

expensive and harmful oxidizing reagents such as permanganates and chromates thereby generating a large amount of undesirable toxic wastes which affect negatively the selectivity of the reaction [16]. For that, heterogeneous catalytic conversion in mild conditions involving  $N_2$ , molecular  $O_2$  or surface-lattice oxygen has alternatively been developed for various kinds of alcohols, especially in the vapor phase conversion as a green and environmental benign route since water is the only by-product formed [17]. Silver supported on inorganic oxides like  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_3O_4$  and some of their binary mixtures constitute particular catalytic systems in the conversion of aliphatic alcohols and often preferred to the platinum group metals because silver is cheaper and affords a high chemical reactivity and resistance to the agglomeration in mild temperature catalytic conditions [18-20]. For instance, the use of mesoporous silica such as SBA-15 having high surface area, uniform pore size distribution and thermal stability promotes the dispersion of active phase (e.g. silver nanoparticles) and enhances the catalytic activity in the gas phase conversion of ethanol [21]. Gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Ag-based materials is also investigated, with different support including amorphous  $SiO_2$  [22] and mesoporous ordered structures like HMS [23]. The high catalytic activity observed was expected to be caused by the oxygen spillover yielding Ag surface oxygen species. Likewise, Nguyen et al. [24] revealed that the highest yield of acrolein in the oxidative dehydrogenation of allyl alcohol was obtained under silver supported on amorphous silica.

In the literature, the majority of the catalytic supports synthesized for the dispersion of metal nanoparticles proposes expensive techniques and protocols and thus pose several difficulties such as the reproducibility and the regeneration of the catalytic systems. To our knowledge, limited attempts have been made on supports issued from the natural sources and having interesting surface properties [25,26]. In this study, a new mesoporous silica (MS) produced from natural and cheap pumice was used as a potential support for the dispersion of silver

nanoparticles. This support was prepared using chemical alkaline treatment and low temperature and has excellent surface features compared to others reported silica or zeolites [27]. It has recently been used as efficient catalyst support for nickel species in the high hydrogen generation from dry reforming of methane (DRM) [28]. Herein, series of silver nanoparticles loaded onto MS support was prepared, characterized and tested in the vapor phase conversion of isopropyl alcohol (IPA). The main objective is to illustrate the effect of MS support on the reactivity and stability of silver nanoparticles and highlight the role of silver species in the absence and presence of air on the activity and the selectivity of products.

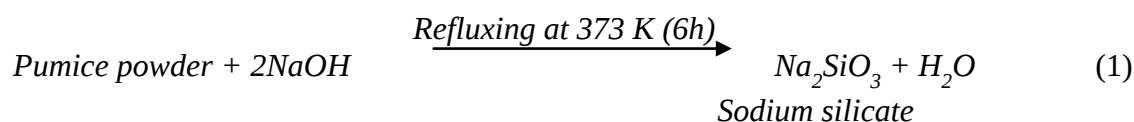
## **2. Experimental**

### *2.1. Preparation of catalysts*

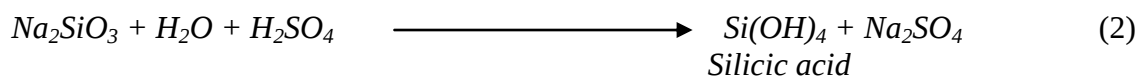
#### Preparation of silica support

The MS support is produced from volcanic rock (pumice), abundantly available in many parts of the world. Herein, the pumice was supplied from the Middle Atlas Mountains region in the south of Morocco [25,26]. Initially, the pumice raw material was washed with hot distilled water, then oven dried at 363 K overnight and finally crushed and sieved to a particle size smaller than 180  $\mu\text{m}$ . The resulting powder was thermally activated in a muffle oven at 773 K for 3h. The mineralogical analysis results reveal that the relative content of silica expressed in term of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) in the pumice powder is 48 wt%. In a second step, the extraction of silica from pumice powder was carried out using an alkaline chemical treatment at 373 K followed by a sulphuric acid precipitation. According to our previous work [25,26], the synthesis protocol can be carried out in 4 main stages as shown in Eqs. 1 to 4.

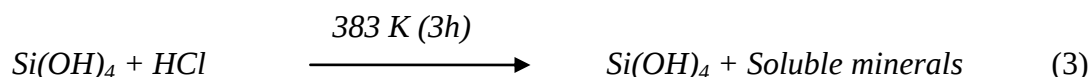
1. Dissolution of silica from the pumice powder by an excess of NaOH (7M).



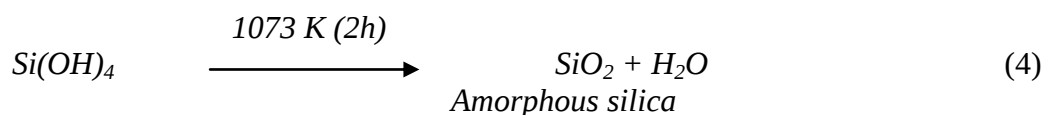
2. Precipitation of silicic acid from the aqueous filtrate by adding H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5M) until pH=7.



3. Filtration and purification of silicic acid by removing soluble minerals with HCl (1M).



4. Obtaining of MS by heat treatment at 1073 K.



More details about the production of MS from pumice powder were described in our previous report [25,26].

#### Preparation of Ag-x/MS catalysts

A series of Ag-x/MS with different silver loading (x = 3, 10 and 20 wt %) were prepared by a wet impregnation method. 1 g of MS powder was suspended in 25 mL of an appropriate solution of silver nitrate AgNO<sub>3</sub> (Merck) and the whole was stirred at 333 K under protected light until evaporation of water. The resulting powder was thoroughly homogenized and then calcined in air atmosphere at 773 K for 3h. The final product has a dark yellow color depending on the silver content. According to the literature data, the dark yellow color is due to the presence of nano-sized metallic silver [29].

#### 2.2. Characterization techniques

Powder X-ray diffraction (XRD) experiments of catalysts were performed using a Shimadzu 6100 diffractometer equipped with a monochromatic CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.541838$  Å) and operated at 40 kV and 30 mA. The diagrams were recorded at room temperature in a range

from 10 to 60° (2θ) with scanning speed of 0.04 ° s<sup>-1</sup>. Identification of phases was done using the JCPDS powder diffraction database. The average size of metallic silver particles was estimated using the Scherrer equation:

$$d(nm) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Where λ is the X-ray wavelength corresponding to CuKα radiation, β is the broadening at half the maximum intensity (FWHM) (in radians) of the (111) plane of metallic silver (Ag<sup>0</sup>) and θ is the angle of diffraction corresponding to peak broadening.

Fourier transform infrared (FTIR) analysis were carried out in transmission mode using a Jasco 4600 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) module (Pro-One). The powder samples were analysed at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 40 scans in the range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>.

Chemical analysis of catalysts was performed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Jobin-Yvon 2000 apparatus. Before analysis, the samples were dissolved in a mixture of hydrofluoric acid (HF) and nitric acid (HNO<sub>3</sub>) (2/1, v/v) at 80 °C.

Scanning electron microscopy (SEM) of the samples was carried out on a JEOL Model JSM-IT100 InTouchScope<sup>TM</sup> microscope equipped with an integrated JEOL energy dispersive spectroscopy system with silicon drift detector technology. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were obtained with a Tecnai G2 operating at 120 kV with 0.35 nm resolution equipped with energy dispersive scanning (EDS) for microchemical analysis.

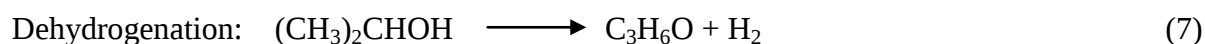
UV-Vis by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) measurements of the as prepared catalysts were recorded in a range of 200-1100 nm using a Lambda 9 Perkin-Elmer UV-Vis spectrophotometer equipped with an integrating sphere. BaSO<sub>4</sub> was used as standard

reference.

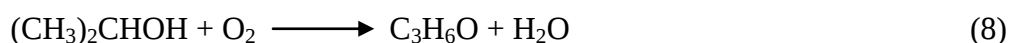
The Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and porosity of the synthesized materials were analyzed using a nitrogen adsorption-desorption instrument (Micromeritics Tristar II 3020 porosimeter). All Samples were measured after degassing at 373 K for 3h. The average pore volume and the average pore diameter were determined using the Barrett-Joyner Halenda (BJH) method.

### *2.3. Catalytic performance tests*

The catalytic properties of the as prepared catalysts Ag-x/MS were evaluated in the gas phase conversion of isopropyl alcohol (IPA) at atmospheric pressure and under dynamic atmosphere of air or N<sub>2</sub>. It should be recalled that IPA is a secondary alcohol and its catalytic conversion occurs by two independent reactions leading to propene via simple dehydration and acetone by dehydrogenation, as illustrated in Eqs. 6 and 7:



A third reaction may appear but uncommon and depends on the strength of acid sites present in the catalyst. It comes from the intermolecular dehydration of two molecules of alcohol, yields diisopropylether (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O). Under an air atmosphere, the catalytic reaction selectively produces acetone by oxidative dehydrogenation (Eq. 8):



In the present study, the catalytic tests were conducted on a flow pyrex glass microreactor, operating in dynamic mode and placed inside a vertical furnace with controlled temperature. Prior to tests, 100 mg of catalyst with a particle size ranging from 125 to 180 μm was pretreated at 673 K for 2h under pure nitrogen flow of 60 mL min<sup>-1</sup> then cooled to ambient temperature. IPA at a partial pressure of 1.2 kPa was introduced into reactor through a

saturator fed with N<sub>2</sub> or air at a total flow rate of 60 mL min<sup>-1</sup>. The reaction products in the gaseous phase were analyzed using two chromatograph types. IPA, propene and acetone, were analyzed by on-line Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (GC-FID, ATI Unicam 610) equipped with 4 m column packed with carbowax 1500 (15%) on Chromosorb PAW. The CO<sub>x</sub> species that may occur during the reaction under air were analyzed by Shimadzu GC-8A equipped with a silica gel column and Thermal Conductivity Detector (TCD). The expressions used to evaluate the different products of the catalytic reaction were defined as follows:

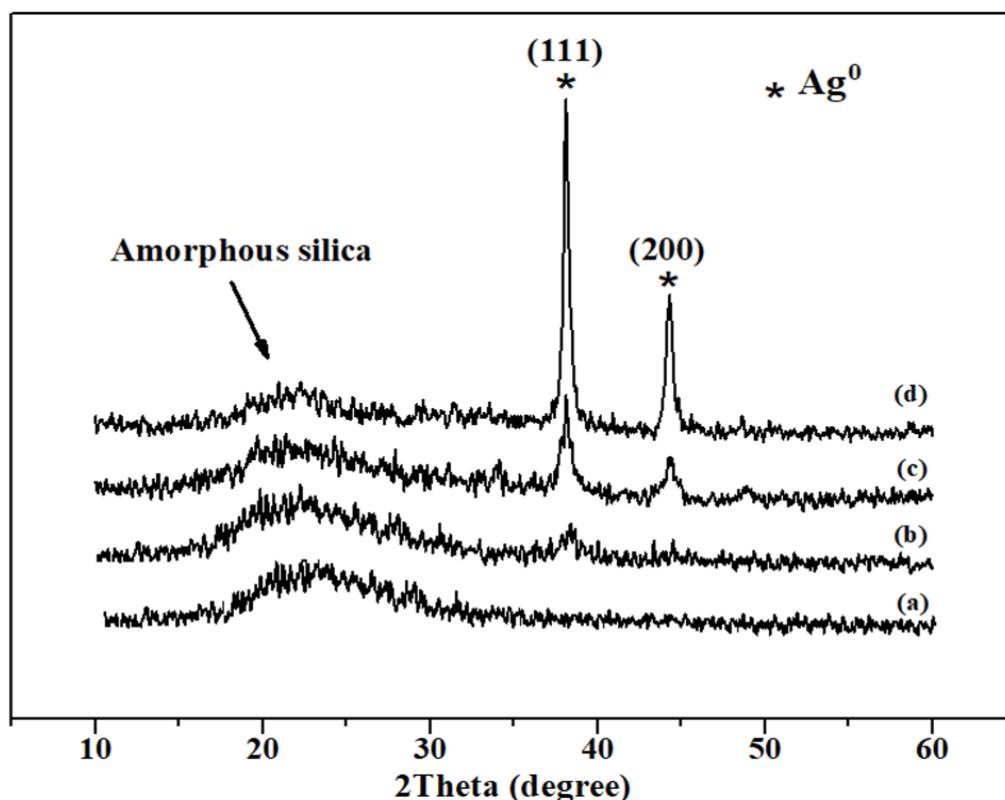
$$\begin{aligned} \text{Conversion} &= \frac{n(\text{IPA})_{in} - n(\text{IPA})_{out}}{n(\text{IPA})_{in}} \times 100 \\ \text{Product yield} &= \frac{\text{Fraction of IPA converted to product}}{(\text{IPA})_{in}} \times 100 \\ \text{Product selectivity} &= \frac{\text{Product yield}}{\text{Conversion}} \times 100 \end{aligned}$$

### **3. Results and discussion**

#### *3.1. Characterization of catalysts*

The crystal phase characterization of the MS support and Ag-x/MS catalysts was first investigated by XRD. Fig. 1 displayed the powder XRD patterns obtained at ambient temperature. All diffractograms show a large and broad hump between 15 and 30° (2θ) which assigned to the amorphous silica support as shown in Fig. 1a. The silica extracted from the pumice powder exhibits an indefinite structure similar to that produced from rice husk ash [30]. In Fig. 1(b-d), two supplementary reflection peaks appear at 38.2° and 44.4° (2θ) and their intensities increased with the increase in Ag loading. These diffraction peaks were attributed to the (111) and (200) planes of face centered of metallic Ag (JCPDS file N° 04-0783). It is noteworthy that despite the calcination of Ag-x/MS catalysts at 723 K, the silver species are found in the metallic form without the use of a reduction agent, since the silver oxides Ag<sub>2</sub>O and AgO are not stable at high temperature. The average crystallite sizes of the

Ag-catalysts, evaluated from X-ray line broadening of (111) using Scherrer equation is shown in Table 1. It is seen that the size of the metal particles depends closely on the silver loading. These particles tend to form small clusters  $\text{Ag}^0_n$  with increasing the Ag content, as commonly seen in other metals [31,32]. The chemical analysis of silver in catalysts by ICP-AES spectroscopy is consistent with the initially defined content (Table 1).



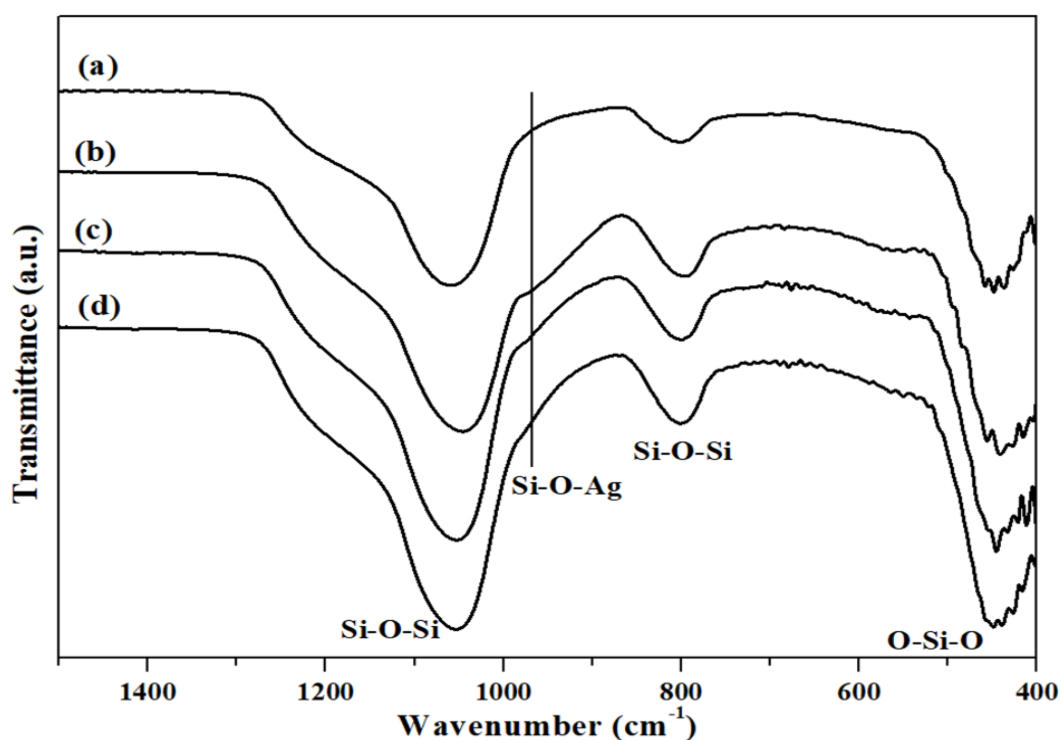
**Fig. 1** XRD patterns of MS (a) and Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d))

**Table 1** Average crystallite size and Ag content of Ag-x/MS catalysts

|              | Ag crystallite size<br>(nm) | Ag content (wt%)<br>ICP-AES |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ag-3 wt%/MS  | 8.12                        | 2.83                        |
| Ag-10 wt%/MS | 12.20                       | 10.11                       |
| Ag-20 wt%/MS | 23.81                       | 21.02                       |

The structural features of MS and Ag-x/MS catalysts were confirmed by FTIR analysis (Fig. 2). Indeed, all FTIR profiles of Ag-x/MS catalysts are similar to that of MS support. The

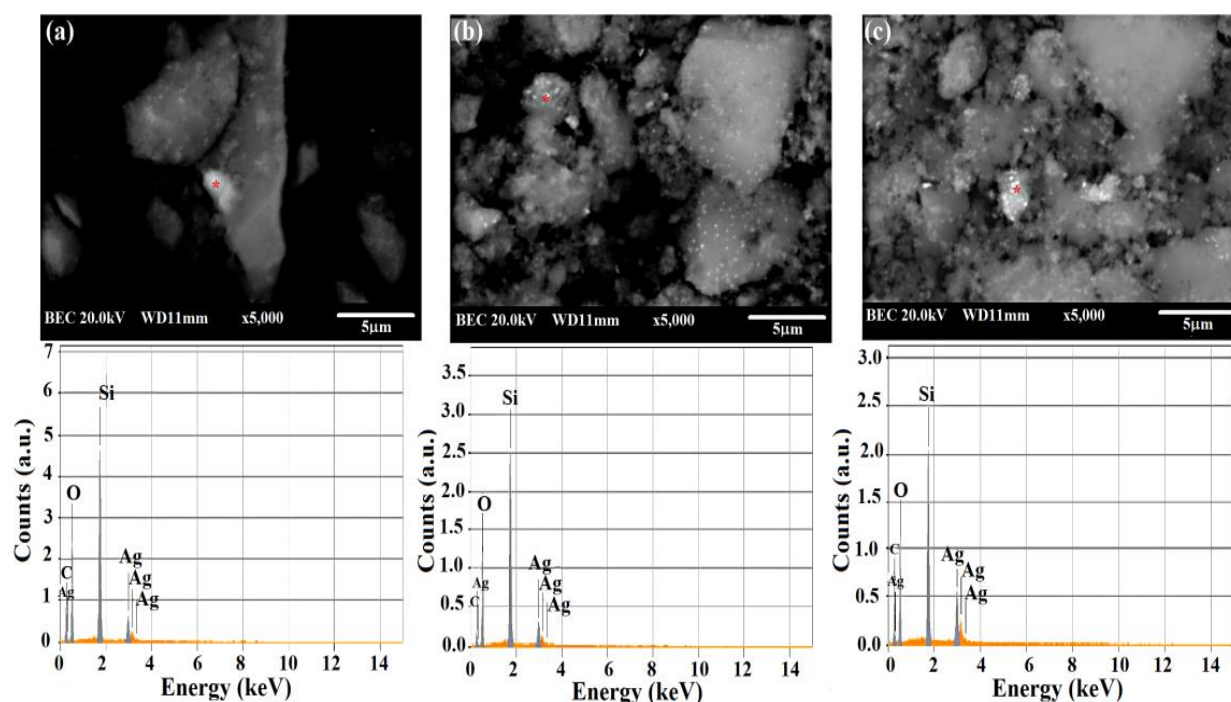
vibration bands observed between 1500 and 400  $\text{cm}^{-1}$  are characteristic of amorphous silica with tetrahedral coordination of  $[\text{SiO}_4]$  units [25,33]. The predominant bands at 1058 and 796  $\text{cm}^{-1}$  are associated to the asymmetric and symmetric stretching vibrations mode of siloxane groups (Si-O-Si) [34] and the band at 457  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the O-Si-O angle deformation mode [25,35]. The IR band due to Ag-O bonds which usually appears between 700 and 500  $\text{cm}^{-1}$  is absent confirming the absence of  $\text{Ag}_2\text{O}$  and  $\text{AgO}_x$  materials [36]. However, the weak vibration at 970  $\text{cm}^{-1}$  is related to the existence of some Si-O-Ag species at the MS surface which is formed by the exchange reaction between some  $\text{Ag}^+$  and protons of silanol groups of MS. Similar findings were also obtained on silver doped silica [37]. The silver in Ag-x/MS catalysts is predominantly present as  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Ag}^0_n$  in agreement with the results of the XRD analysis.



**Fig. 2** FTIR spectra of MS (a) and Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d))

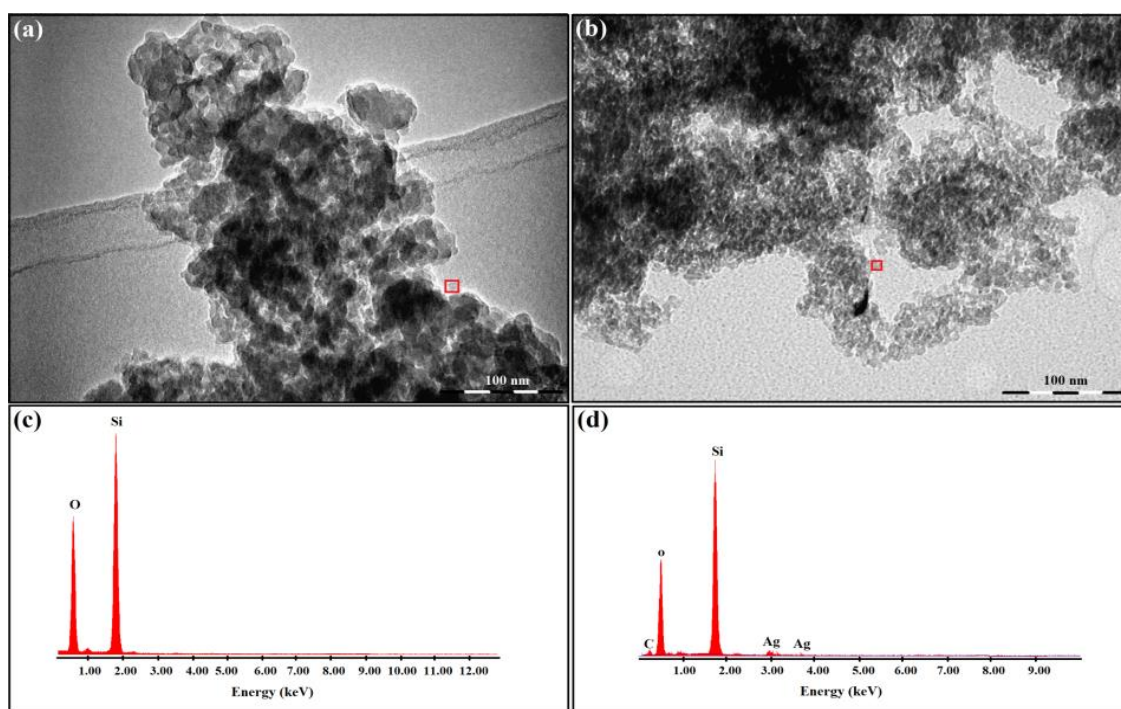
The surface topography of the Ag-catalysts, examined by SEM analysis was illustrated in the

micrographs of Fig. 3. The surface morphology of all catalysts was dominated by the presence of an amorphous phase formed of nano-sized silica. For (Ag-3 wt% and Ag-10 wt%)/MS (Fig. 3a and b), silver particles with small sizes were found to be uniformly dispersed on the surface of MS. By increasing of the silver loading to 20% (Fig. 3c), the particles become thick and form  $\text{Ag}_n^0$  nano-clusters as commonly seen in Ag-based materials [38,39].



**Fig. 3** SEM-EDS analysis of Ag-x/MS catalysts with (x=3 wt% (a), 10 wt% (b) and 20 wt% (c))

TEM-EDS analysis, performed on MS and Ag-3 wt%/MS is displayed in Fig. 4. As can be seen, the micrograph of MS support (Fig. 4a) shows a relatively homogeneous distribution of the surface, characterized by the presence of nano-sized particles with pseudo-spheroidal shapes, in accordance with several TEM studies of others mesoporous silica [40,41]. As for Ag-3 wt%/MS (Fig. 4b), it is difficult to distinguish the silver particles due to their small sizes comparable to those of MS and/or they are housed inside the MS matrix. The micro chemical analysis results performed by EDS are shown in Table 2 and are in good agreement with those determined by ICP-AES (Table 1).

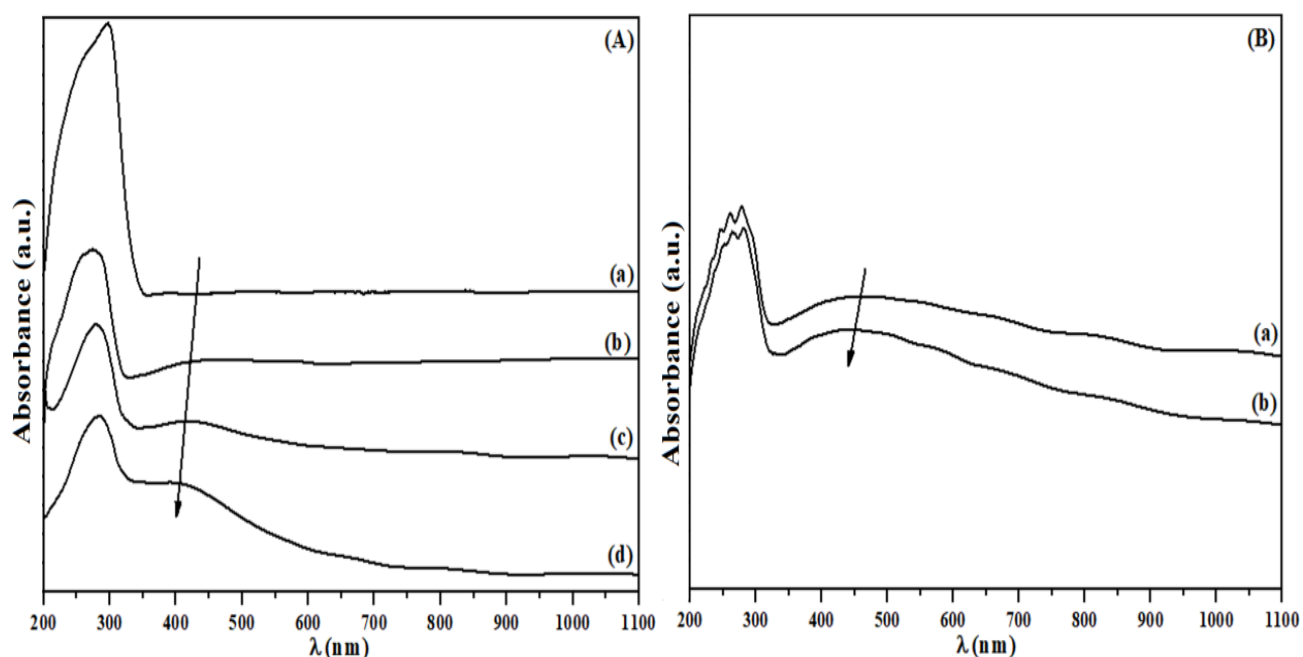


**Fig. 4** TEM-EDS of MS support (a) and Ag-3 wt%/MS catalyst (b)

**Table 2** TEM-EDS analysis of MS and Ag-3 wt%/MS

| Catalysts   | Molar ratio<br>O/Si | Ag (wt%) |
|-------------|---------------------|----------|
| MS          | 2.01                | 0        |
| Ag-3 wt%/MS | 1.98                | 2.68     |

In order to confirm the state and nature of silver in Ag-catalysts, the UV-Vis by diffuse reflectance was performed and the results obtained are depicted in Fig. 5A. A broad band was observed in the visible region depending on the silver loading and typically attributed to surface plasmon resonance (SPR) frequency of silver nanoparticles (Ag-NPs). The SPR band is commonly found in many supported Ag-NPs [42,43]. Its position and form are sensitive to particle size and temperature [44]. Indeed, since the size of Ag-NPs decreases, the SPR band wildness and shifts to red side in agreement with the results depicted in Fig. 5A. Table 3 illustrates the SPR frequency dependence for Ag-x/MS catalysts versus Ag content.



**Fig. 5** UV-Vis DRS spectra of Ag-x/MS catalysts before catalytic tests (A) with (x=0 wt% (a), x=3 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d)) and after catalytic tests under IPA/air at 423 K (B) with (x=3 wt% (a), x=10 wt% (b))

**Table 3** SPR frequency of Ag-x/MS before and after catalytic tests under IPA/air

| Catalysts           | SPR frequency (nm) | SPR frequency (nm) |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Ag-3 wt%/MS</b>  | 428                | 458                |
| <b>Ag-10 wt%/MS</b> | 412                | 450                |
| <b>Ag-20 wt%/MS</b> | 400                | NP*                |

As can be seen in Table 3, the SPR band shifted toward low frequency as the silver loading increases indicating the formation of nano-clusters of silver ( $\text{Ag}_n^0$ ) (Fig. 5A(c)). For (Ag-3 wt% and Ag-10 wt%)/MS catalysts (Fig. 5A(a and b)), the SPR position reflects the presence of small Ag-NPs, as confirmed in previous analyzes.

The textural features of the as-prepared MS and (Ag-3 wt% and Ag-10 wt%)/MS catalysts were investigated and the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), average pore volume ( $V_p$ ) and average pore diameter ( $D_p$ ) are summarized in Table 4.

**Table 4** Textural parameters of MS and Ag-x/MS catalysts

| Catalysts    | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | $V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | $D_p$ (nm) |
|--------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| MS           | 422                                             | 0.645                                 | 5.5        |
| Ag-3 wt%/MS  | 242                                             | 0.303                                 | 5.4        |
| Ag-10 wt%/MS | 199                                             | 0.622                                 | 10.3       |

It can be seen that the prepared MS support synthesized from natural pumice acquires a high BET surface over  $422 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , higher than the commercial silica ( $327 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) [45] and silica nanoparticles obtained from rice husk ash ( $120\text{-}288 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) [30,46]. The average pore diameter is close to 5.5 nm and indicates a mesoporous texture of MS in agreement with other synthesized mesoporous silica [47]. However, the progressive introduction of silver content has a direct effect on the specific area of MS and leads to its pronounced decrease. For Ag-3 wt%/MS catalyst, the surface BET decreases to  $242 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  and the average pore volume decreases from 0.645 to  $0.303 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ; indicating the presence of Ag-NPs inside the MS matrix without alteration of pore diameter, as shown in Table 4. In the case of Ag-10 wt%/MS, the average pore volume increases due to the high concentration of Ag-NPs on the surface of catalyst thereby generating an excess volume. These results are in agreement with the SEM and TEM examinations which indicate the formation of Ag-NPs on the surface layer and in the internal pores of the MS support.

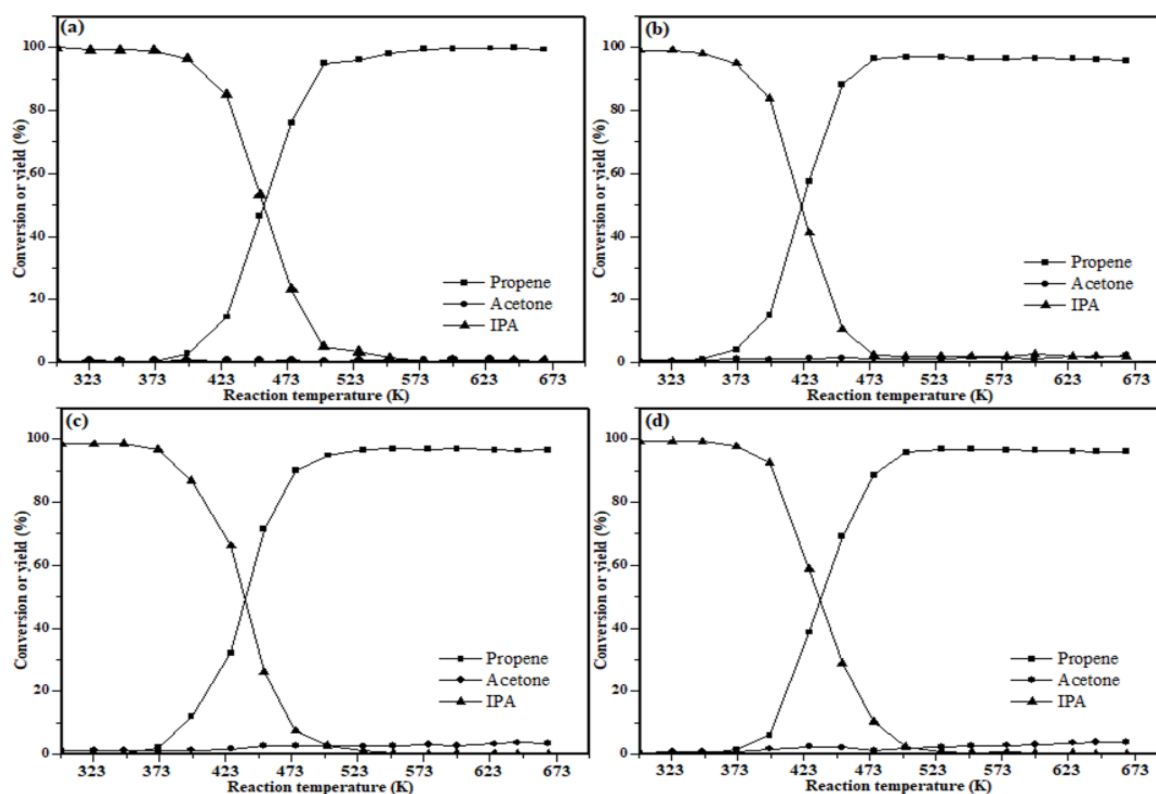
### 3.2. Catalysis tests

The vapor phase conversion of IPA under  $\text{N}_2$  and air was used as a model reaction to examine the catalytic properties and the nature of metal sites of the prepared catalysts and their effect in the formation of propene and acetone by dehydration and dehydrogenation, respectively. The catalytic reaction was conducted in the range of 298 to 673 K with a fixed mass of catalyst (100 mg) and a constant total flow ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ), for an eventual comparison of the results. Prior to reaction, the catalysts were pretreated under pure  $\text{N}_2$  at 673 K to avoid volatiles from the surface and pores then cooled to ambient temperature. Blank experiments

were performed in the absence of catalysts and the catalytic results showed that the conversion of IPA did not exceed 3% under the selected conditions of temperature.

#### Catalytic activity under IPA/N<sub>2</sub>

The catalytic activity of MS and Ag-x/MS with various Ag loading (x= 3, 10 and 20 wt%) was first investigated in the conversion of IPA under N<sub>2</sub> atmosphere. Fig. 6 displays the temperature dependence on the conversion of IPA over MS and Ag-catalysts at heating rate of 5 K min<sup>-1</sup>. As can be seen in Fig. 6, IPA, propene and acetone are the main products and no other component was detected in the temperature range studied.

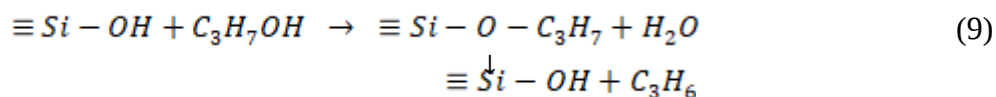


**Fig. 6** Propene yield, acetone yield and IPA conversion over MS (a) and Ag-x/MS with (x = 3 wt% (b), x = 10 wt% (c) and x = 20 wt% (d)) versus reaction temperature, under N<sub>2</sub> atmosphere

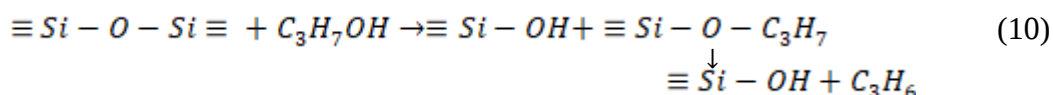
For MS support without Ag deposited (Fig. 6a), the conversion of IPA starts at about 373 K and increases monotonically with increasing the reaction temperature until reaching a steady

state with 100% of conversion at about 548 K. Unlike commercial silica which is reported inactive in the dehydration process [48], the decomposition of IPA on MS support provides only propene and no by-product was detected apart from water. The reactivity toward the dehydration reaction is expected to be connected with the nature and distribution of surface hydroxyls on MS support. It is well known that the surface of amorphous silica such as MS is populated by two mainly kinds of hydroxyls, bridged (Si-O-Si) and isolated surface silanols (Si-OH) [25,49]. Both species constitute Brønsted acid sites and their interactions with IPA promote the formation of propene. According to reports of Fripiat et al. [50,51] concerning the methoxylation of silica aerogel, it was found that the reaction is not limited solely to the esterification of silanol groups but is also performed through the opening of the siloxane bridges. In our case, the same conclusion can be drawn in the dehydration of IPA over the MS support as shown in the following equations:

1. Participation of silanol species



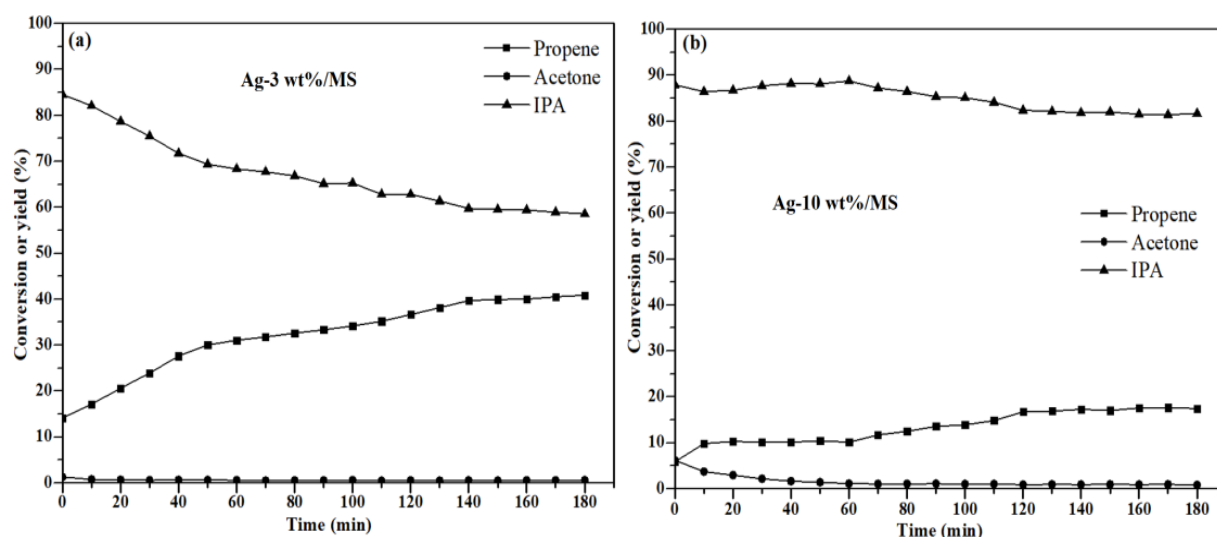
2. Participation of siloxane bridges



The hydroxyl kinds at the MS surface facilitate the scission of C-OH bond of chemisorbed alcohol giving the water and propene in agreement with the suggestions proposed by Okuhara et al. [52] in the dehydration of ethyl alcohol on phosphotungstic acid  $Na_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ . Other studies showed that the formation of propene from IPA requires Brønsted acid sites of catalysts and quickly proceeds on weak acid sites [53,54]. It is most likely that the dehydration reaction proceeds through a carbonium ion with E1 mechanism as recommended by Hayashi and Moffat [55]. For Ag-x/MS catalysts (Fig. 6b, c and d), the addition of silver shows no significant changes in the IPA conversion compared to catalytic results obtained on

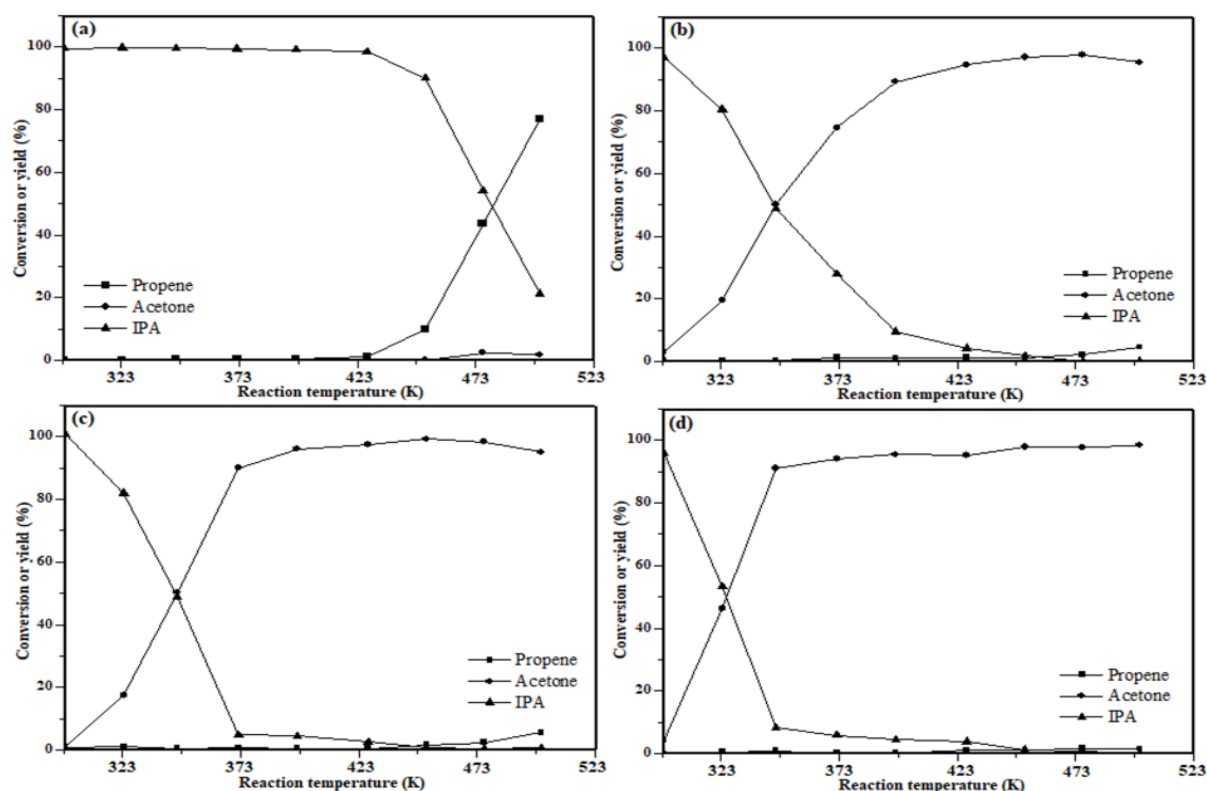
MS support alone, but it acts on the selectivity of products. It is noted that the acetone appears gradually with the Ag loading, thus decreasing the propene selectivity. However, the production of acetone remains low and does not exceed (5%) for all catalysts tested. This can be explained by the presence of some  $\text{Ag}^+$  species at the surface which are known to be active in dehydrogenation process and constitute a basic sites, by analogy with the conversion of butan-2-ol over Nasicon phosphate  $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{AgTh}_2(\text{PO}_4)_3$  [56,57].

To examine the stability of Ag-x/MS catalysts during the conversion of IPA under flowing  $\text{N}_2$  atmosphere, the catalytic activity was evaluated with time at fixed reaction temperature of 423 K. Before testing, the catalytic system was heated under  $\text{N}_2$  at  $5 \text{ K min}^{-1}$  up to 423 K and maintained at this temperature for 2h then, the reaction mixture is introduced. The catalytic results obtained are shown in Fig. 7. As can be seen in Fig 7a, the activity of propene over Ag-3 wt%/MS increases rapidly during the first minutes (20 min) then evolves to a steady state and no sensible deactivation was observed after 3h. Similarly, Ag-10 wt%/MS catalyst (Fig. 7b) exhibits the same catalytic trend and the activity of propene reaches a conversion value of 30%. This finding is closely related to the availability of Bronsted sites formed by silanol groups at the MS surface. In fact, some acidic sites are blocked as the Ag load increases due to the exchange process that could occur between some  $\text{Ag}^+$  and  $\text{H}^+$  of silanols during the synthesis of catalysts thereby leading to decrease in propene activity. The small amount of acetone recorded at the beginning of the reaction confirms the existence of  $\text{Ag}^+$  ions beside the Ag-NPs at the MS surface, which are active in the dehydrogenation process. Their progressive reduction by IPA/ $\text{N}_2$  is corroborated by the decrease in acetone yield, in similarity with the results obtained over  $\text{Ag}(\text{Zr/Th})_2(\text{PO}_4)_3$  [56,57].



**Fig. 7** Catalytic activity of Ag-x/MS catalysts as a function of time under IPA/N<sub>2</sub> and at 423 K  
Catalytic activity under IPA/air

The reactivity of the Ag-catalysts was subsequently investigated with air as oxidant and the experimental catalytic results versus temperature are shown in Fig. 8. As can be seen from the catalytic results, the MS without silver was found less reactive toward air compared to results obtained from N<sub>2</sub> (Fig. 8a). The conversion of IPA is effective only after the temperature of 423 K with the predominance of the dehydration reaction. The propene yield dropped due to the blockage of acidic sites by oxygen in the air. For Ag-x/MS catalysts (Fig 8b, c and d), the catalytic activity drastically changed in favor of the formation of acetone with a selectivity close to 100% and none of deep oxidation products like CO and CO<sub>2</sub> was detected. As illustrated in Fig. 8, the conversion of IPA starts virtually at low temperature and quickly reaches to a maximum with increasing of Ag loading. This is associated to availability of metallic sites constituted by Ag-NPs at MS surface that are directly involved in the formation of acetone when the air is present in the reaction mixture. Table 5 displayed the catalytic features found over Ag-x/MS under IPA/air.



**Fig. 8** Propene yield, acetone yield and IPA conversion over MS (a) and Ag-x/MS with (x = 3 wt% (b), x = 10 wt% (c) and x = 20 wt% (d)) versus reaction temperature, in presence of air

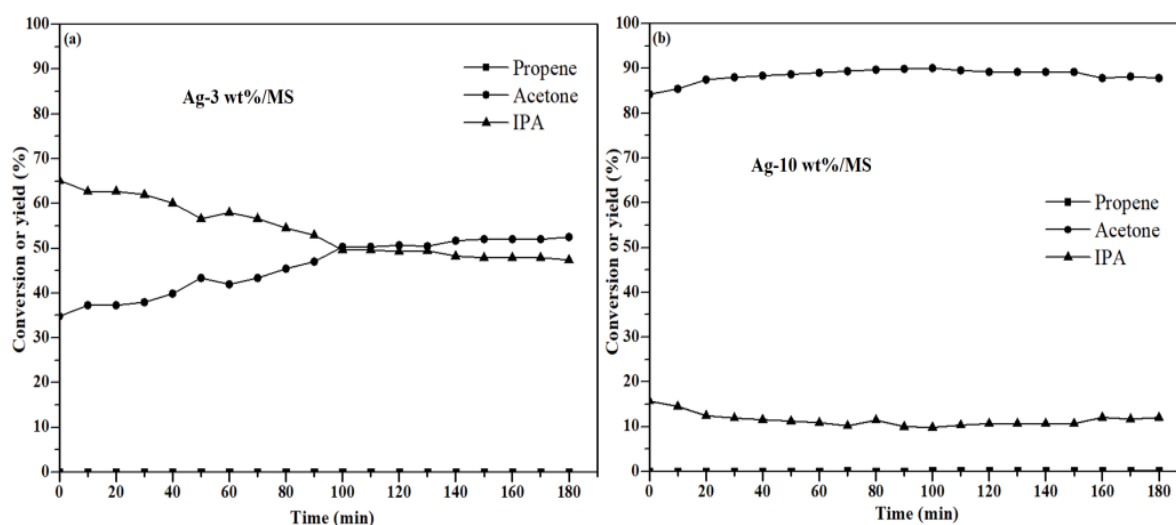
**Table 5** Catalytic features of Ag-x/MS catalysts under IPA/air

|              | $T_{\max}$ of conversion<br>(K) | Acetone<br>selectivity (%) | Propene<br>selectivity (%) | Total<br>conversion (%) |
|--------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Ag-3 wt%/MS  | 473                             | 99.1                       | <0.1                       | 95                      |
| Ag-10 wt%/MS | 448                             | 99.9                       | traces                     | 98                      |
| Ag-20 wt%/MS | 373                             | 100                        | traces                     | 96                      |

In the case of Ag-x/MS catalysts, the selective production of acetone was achieved via the oxidative dehydrogenation of IPA which oxygen plays a fundamental role in the reaction mechanism as reported in several gas phase oxidation of alcohol reactions over diverse Ag-based catalysts like Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58], Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [59] and Ag/zeolite film [60]. Moreover, it was established that Ag supported catalysts exhibited much higher activity for the oxidation of secondary alcohols than the conventional silver bulk due to high dispersion of Ag-NPs which are preserved against sintering [60]. Our results seem to be compatible with the above

conclusions. Indeed, the Ag-x/MS catalysts showed higher activity and selectivity toward acetone at low reaction temperature due to high dispersion of Ag-NPs and special properties of MS support, previously confirmed by XRD, TEM and DRS measurements. It should also be noted that the present catalytic results were obtained on Ag-x/MS without prior reduction which makes them very competitive since their elaboration require minimal costs.

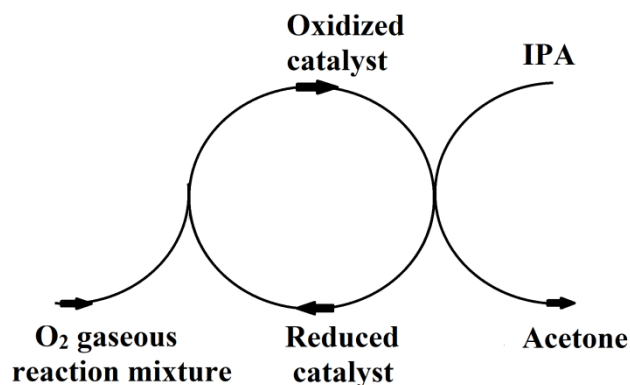
The catalytic stability of Ag-x/MS was next studied versus time under air atmosphere at 423 K and the results are presented in Fig. 9. It is clearly seen that the acetone production on the tested catalysts depends strongly on Ag loading, among which Ag-10 wt%/MS displayed the best activity for the oxidative dehydrogenation (Fig. 9b). This is related to the ability of MS support to preserve the size of Ag-NPs and their dispersion against sintering. For all catalysts, the activity is maintained stable after 3h and no deactivation was observed.



**Fig. 9** Catalytic activity of Ag-x/MS versus time at 423 K under IPA/air

On the basis of the catalytic results obtained on Ag-x/MS under flowing air atmosphere, the oxidation process of IPA can be explained using the mechanism adopted by Mars and van Krevelen [61]. This classical mechanism was applied in numerous oxidation reactions to reveal the redox sites in catalytic systems and is conducted by two main parallel reactions in which oxygen plays an important role in the oxidation-reduction process [62,63]. For Ag-

x/MS, the activation of O<sub>2</sub> was achieved on silver nanoparticles surface by the creation of reactive species "Ag-O<sub>x</sub>" which are subsequently reduced by IPA to produce acetone by oxidative dehydrogenation, according to scheme illustrated in Fig. 10.

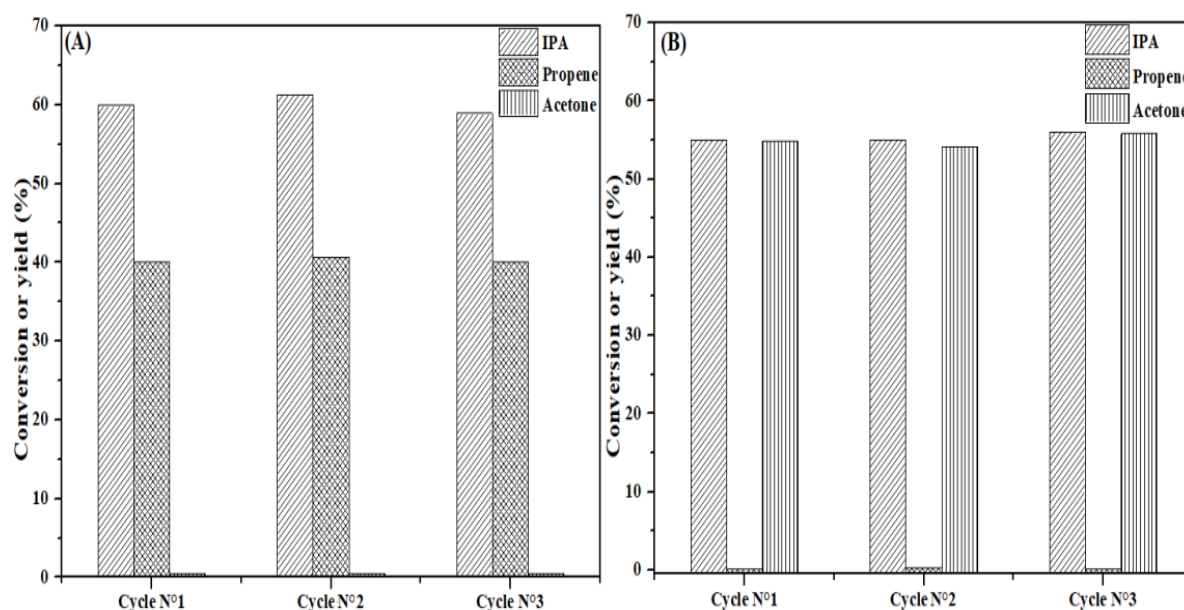


**Fig. 10** Mechanism of acetone production over Ag-x/MS under IPA/air

The UV-vis DRS analysis performed after 3h of operation under an IPA/air mixture at 423 K shows the subsistence of Ag-NPs despite the presence of oxygen (Fig. 5B and Table 3). No silver oxides of stable composition as Ag<sub>2</sub>O and/or AgO were detected. In addition, the experimental SPR bands are slightly shifted to red side confirming the nano-sized Ag in the catalysts studied and their stability toward IPA/air mixture.

### ***3.3. Recyclability test***

The recyclability test was performed to estimate the catalytic stability of the Ag-catalysts through three consecutive experiments, conducted under similar reaction conditions. After each catalytic run, the spent catalysts were pretreated in air atmosphere at 773 K for 3 h to eliminate any residual reactions products formed during the previous catalytic experiences. The reusability results in terms of activity were depicted in Fig. 11.



**Fig. 11** Recyclability tests of Ag-3 wt%/MS under IPA/N<sub>2</sub> atmosphere (A) and under IPA/air atmosphere (B) versus three catalytic reaction cycles at 423 K

As can be seen from Fig. 11(A and B), no loss of catalytic activity was observed on Ag-3 wt%/MS after each recycling step, indicating that the MS support well preserves the dispersion of Ag nanoparticles against agglomeration during the conversion of IPA under N<sub>2</sub> or air atmospheres. The protection of the catalytic activity is attributed to the nature of the MS support surface which maintains the dispersion of the Ag nanoparticles for a long time via the silanol and siloxane groups. However, a slight decrease in activity is observed when the silver content is increased due to the sintering phenomenon of the active nanoparticles by IPA over time.

## Conclusion

In this study, a new mesoporous silica material (MS) with special textural properties was successively produced from natural resources using a simple and economically feasible chemical method. This material was used as promising dispersion support for Ag-NPs in the conversion of IPA under N<sub>2</sub> and air atmospheres without any previous pretreatment reduction. The catalytic formulations (Ag-x/MS) with different Ag loadings ( $x = 3$  to 20 wt%) were

prepared by impregnation method and characterized by XRD, FTIR, ICP-AES, SEM/TEM-EDS, UV-Vis DRS and N<sub>2</sub> sorption-desorption. The structural features showed that Ag-x/MS catalysts were formed by amorphous reactive silica with high BET surface (422 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and silver particles with small sizes depending on Ag loading. The catalytic conversion of IPA under N<sub>2</sub> revealed that Ag-x/MS catalysts are selective toward dehydration (propene) while the selective oxidative dehydrogenation (acetone) is only occurred in the presence of IPA/air. This dual functionality is rarely observed in metal-catalysts and this is due to the concomitant presence of Bronsted acid sites constituted mainly by siloxanes ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) and silanols ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) groups of MS support and redox properties of the dispersed Ag-NPs at surface, depending on the nature of implemented carrier gas and, the shape and size distribution of active phases. The catalytic support formed by the mesoporous silica plays an important role in the dispersion of Ag-NPs due to the interactions metal-support, which prevents their agglomerations.

### **Acknowledgements**

This research was supported financially by the University of Mohammed V, Morocco under the Project No. SCH 04/09, and by the Hassan II Academy of Science and Technology, Morocco. The authors thank Pr. M. KACIMI for his assistance and contribution to catalytic tests.

### **References**

- [1] A. Gangula, R. Podila, M. Ramakrishna, L. Karanam, C. Janardhana, A.M. Rao, *Langmuir* **27**, 15268 (2011)
- [2] H. Hu, J.H. Xin, H. Hu, X. Wang, D. Miao, Y. Liu, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11157 (2015)
- [3] E. Hahm, M.G. Cha, E.J. Kang, X-H. Pham, S.H. Lee, H-M. Kim, D-E. Kim, Y-S. Lee, D.H. Jeong, B-H. Jun, *ACS Appl. Mater. Inter.* **10**, 40748 (2018)
- [4] A.V. Shabalina, T.I. Izaak, T.S. Kharlamova, D.O. Martynova, I.N. Lapin, V.A.

Svetlichnyi, Colloid. Surface A **553**, 80 (2018)

[5] Z. Zhang, C. Shao, Y. Sun, J. Mu, M. Zhang, P. Zhang, P.Z. Guo, P. Liang, C. Wang, Y. Liu, J. Mater. Chem. **22**, 1387 (2012)

[6] D.P. Pham, K.K. Huynh, C.V. Tran, V.Q. Vu, T.T.V. Tran, Int. J. Mat. Sci. Appl. **3**, 147 (2014)

[7] G. Lazzara, G. Cavallaro, A. Panchal, R. Fakhrullin, A. Stavitskaya, V. Vinokurov, Y. Lvov, Curr. Opin. Colloid In. **35**, 42 (2018)

[8] S. Sadjadi, G. Lazzara, M. Malmir, M.M. Heravi, J. Catal. **366**, 245 (2018)

[9] M. Davidson, Y. Ji, G.J. Leong, N.C. Kovach, B.G. Trewyn, R.M. Richards, ACS Appl. Nano Mater. **1**, 4386 (2018)

[10] A.V. Stavitskaya, A.A. Novikov, M.S. Kotelev, D.S. Kopitsyn, E.V. Rozhina, I.R. Ishmukhametov, R.F. Fakhrullin, E.V. Ivanov, Y.M. Lvov, V.A. Vinokurov, Nanomaterials (2018) <https://doi.org/10.3390/nano8060391>

[11] S. Duhan, S. Devi, M. Srivastava, Indian J. Pure & Appl. Phys. **48**, 271 (2010)

[12] R. Nain, S. Dobhal, P. Bidaliya, G. Saini, B. Pani, S. Sirohi, RSC Adv. **8**, 20287 (2018)

[13] O. Lakbita, B. Rhouta, F. Maury, F. Senocq, M. Amjoud, L. Daoudi, Appl. Clay Sci. **172**, 123 (2019)

[14] F. Liu, H. Wang, A. Sapi, H. Tatsumi, D. Zhrebetskyy, H.L. Han, G.A. Somorjai, Catalysts (2018) <https://doi.org/10.3390/catal8060226>

[15] P.G. Mertens, F. Cuyper, P. Vandezande, X. Ye, F. Verpoort, I.F.J. Vankelecom, D.E. De Vos, Appl. Catal. A-Gen. **325**, 130 (2007)

[16] P. Maity, C.S. Gopinath, S. Bhaduri, G.K. Lahiri, Green Chem. **11**, 554 (2009)

[17] S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, Chem-Eur. J. **14**, 8204 (2008)

[18] K.I. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe, A. Satsuma, Chem-Eur. J. **15**, 2341 (2009)

- [19] G.J. Hutchings, Catal. Today **122**, 196 (2007)
- [20] H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, Angew. Chem. Int. Edit. **46**, 4151 (2007)
- [21] M. Boutros, J.M. Trichard, P. Da Costa, Appl. Catal. B-Environ. **91**, 640 (2009)
- [22] R. Yamamoto, Y. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyam, S. Tsuruy, J. Catal. **234**, 308 (2005)
- [23] J. Jia, S. Zhang, F. Gu, Y. Ping, X. Guo, Z. Zhong, F. Su, Micropor. Mesopor. Mat. **149**, 158 (2012)
- [24] T.T.N. Nguyen, M. Huchede, E. Blanco, F. Morfin, J.L. Rousset, L. Massin, M. Aouine, V. Bellière-Baca, J.M.M. Millet, Appl. Catal. A-Gen. **549**, 170 (2018)
- [25] A. Mourhly, M. Khachani, A. El Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, S. Aarsalane, Nanomater. Nanotechno. **5**, 1 (2015)
- [26] A. Mourhly, F. Jhilal, A. El Hamidi, M. Halim, S. Aarsalane, Microchem. J. **145**, 139 (2019)
- [27] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, H.G. Quercia, J.W. Geus, Chem. Eng. J. **211**, 112 (2012)
- [28] A. Mourhly, M. Kacimi, M. Halim, S. Aarsalane, Int. J. Hydrogen Energ. (2018)  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.093>
- [29] J.M. Lee, D.W. Kim, T.H. Kim, S.G. Oh, Mater. Lett. **61**, 1558 (2007)
- [30] T.H. Liou, Mater. Sci. Eng. A **364**, 313 (2004)
- [31] K.B. Ameen, T. Rajasekharan, M.V. Rajasekharan, J. Non-Cryst. Solids **352**, 737 (2006)
- [32] W. Wang, J. Zhang, F. Chen, D. He, M. Anpo, J. Colloid. Interf. Sci. **323**, 182 (2008)
- [33] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, Micropor. Mesopor. Mat. **151**, 113 (2012)
- [34] M. Tudose, D.C. Culita, P. Ionita, M.C. Chifiriuc, Ceram. Int. **41**, 4460 (2015)
- [35] Z. Wang, Q. Liu, J. Yu, T. Wu, G. Wang, Appl. Catal. A-Gen. **239**, 87 (2003)

- [36] B. Mol, L.K. Joy, H. Thomas, V. Thomas, C. Joseph, T.N. Narayanan, S. Al-Harthi, N.V. Unnikrishnan, M.R. Anantharaman, Nanotechnology (2016) <https://doi:10.1088/0957-4484/27/8/085701>
- [37] J.J. Angelito-Banos, L.M.R. Aviles-Arellano, G. Barreiro-Rodriguez, R. Flores-Farias, S. Flores-Farias, N.A. Guerrero-Guerrero, M.A. Hernández-Landaverde, A. Hurtado-Macias, A.M. López-Beltrán, M. López-Gómez, J.F. Louvier-Hernández, A. Méndez-Albores, R. Ochoa-Landín, C.A. Rodríguez-Proenza, A.G. Vázquez -Durán, J.J. Véles-Medina, J. González-Hernández, J. Sol-Gel Sci. Techn. **30**, 89 (2004)
- [38] V. Raji, M. Chakraborty, P.A. Parikh, Ind. Eng. Chem. Res. **51**, 5691 (2012)
- [39] E. Kolobova, Y. Kotolevich, E. Pakrieva, G. Mamontov, M.H. Farias, V.C. Corberán, N. Bogdanchikova, J. Hemming, A. Smeds, P. Maki-Arvela, D.Y. Murzin, A. Pestryakov, Fuel **234**, 110 (2018)
- [40] R.R. Zaky, M.M. Hessien, A.A. El-Midany, M.H. Khedr, E.A. Abdel-Aal, K.A. El-Barawy, Powder Technol. **185**, 31 (2008)
- [41] S.R. Kamath, A. Proctor, Cereal Chem. **75**, 484 (1998)
- [42] K. Huang, Y. Lv, W. Zhang, S. Sun, B. Yang, F. Chi, S. Ran, X. Liu, Mat. Res. **18**, 939 (2015)
- [43] K. Kalantari, A.B.M. Afifi, S. Bayat, K. Shameli, S. Yousefi, N. Mokhtar, A. Kalantari, Arab. J. Chem. (2017) <https://doi:10.1016/j.arabjc.2016.12.018>
- [44] M. Sharma, A. Mishra, V. Kumar, S. Basu, Nano (2016) <https://doi:10.1142/S1793292016500466>.
- [45] P. Lu, Y.L. Hsieh, Powder technol. **225**, 149 (2012)
- [46] H. Zhang, X. Zhao, X. Ding, H. Lei, X. Chen, D. An, Y. Li, Z. Wang, Bioresource Technol. **101**, 1263 (2010)
- [47] M.M. Hessien, M.M. Rashad, R.R. Zaky, E.A. Abdel-Aal, K.A. El-Barawy, Mater. Sci. Eng. B **162**, 14 (2009)

- [48] A. Gervasini, A. Auroux, J. Catal. **131**, 190 (1991)
- [49] L.T. Zhuravlev, Colloid. Surface A **73**, 1 (2000)
- [50] G. Mertens, J.J. Fripiat, J. Colloid. Interf. Sci. **42**, 169 (1973)
- [51] A. Van Meerbeek, A. Jelli, J.J. Fripiat, J. Catal. **46**, 320 (1977)
- [52] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono, J. Catal. **83**, 121 (1983)
- [53] W. Turek, J. Haber, A. Krowiak, Appl. Surf. Sci. **252**, 823 (2005)
- [54] J. Kijeński, A. Baiker, Catal. Today **5**, 1 (1989)
- [55] H. Hayashi, J.B. Moffat, J. Catal. **77**, 473 (1982)
- [56] S. Arsalane, K.O.H. Ali, M. Kacimi, R. Brochu, M. Ziyad, J. Chim. Phys. **92**, 1428 (1995)
- [57] M. Ziyad, S. Arsalane, M. Kacimi, G. Coudurier, J.M. Millet, J.C. Védrine, Appl. Catal. A-Gen. **147**, 363 (1996)
- [58] Y.S. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 8837 (2006)
- [59] C.E. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus, J. Catal. **261**, 1 (2009)
- [60] J. Shen, W. Shan, Y. Zhang, J. Du, H. Xu, K. Fan, Y. Tang, J. Catal. **237**, 94 (2006)
- [61] E.J. Grootendorst, V. Ponec, Stud. Surf. Sci. Catal. **78**, 487 (1993)
- [62] G.I. Golodets, Stud. Surf. Sci. Catal. **55**, 693 (1990)
- [63] T.L. Favre, P.J. Seijsener, P.J. Kooyman, A. Maltha, A.P. Zuur, V. Ponec, Catal. Lett. **1**, 457 (1988)

## **Conclusion générale**

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse avait pour objectif la production des nanoparticules de silice mésoporeuse amorphe à partir d'une roche de ponce (pumice) locale, par un simple traitement chimique alcalin à température modérée suivi d'une purification en milieu acide. Cette silice a été utilisée comme support catalytique de phases actives ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) dans le reformage à sec du méthane et dans la conversion sélective de l'alcool isopropylique (IPA) en phase vapeur.

Le choix de la roche de ponce a été dicté par la concentration de la silice qu'elle contient et sa grande disponibilité à travers plusieurs régions du monde. En effet, la ponce est une roche volcanique constituée majoritairement de la silice et d'autres minéraux en faibles quantités. La méthode adoptée pour la synthèse de la silice mésoporeuse amorphe, à partir de la roche de ponce, a été mise au point par notre équipe et a conduit à un rendement de production avoisinant 94%. Cette procédure peut constituer une alternative très prometteuse, moins coûteuse et très efficace par comparaison avec d'autres méthodes reportées dans la littérature.

L'optimisation des conditions de synthèse de la silice a été effectuée en utilisant une série d'expériences (plan d'expérience) basée sur la méthodologie de surface de réponse (MSR) combiné au plan composite centré (PCC). L'objectif était de corréler les variables indépendants, constitués de paramètres influençant le processus de production, telles que la température de synthèse ( $X_1$ ), le temps de réaction ( $X_2$ ) et le rapport molaire ( $n = n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Silice}}$ ) ( $X_3$ ), pour un meilleur rendement en silice ( $Y\%$ ). Les résultats d'optimisation ont montré que le rendement maximal en silice ( $Y = 94,44\%$ ) a été atteint dans les conditions opérationnelles suivantes:  $X_1 = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X_2 = 6\text{ h}$  et  $X_3 = 17,5$ . La silice produite à partir des conditions optimales présente des propriétés texturales très importantes. En effet, les particules de silice formées sont dominées par une géométrie sphéroïdale, de faibles dimensions allant de 3 à 16 nm, avec un diamètre moyen de l'ordre 8 nm. La surface spécifique BET a été trouvée égale à  $422\text{ m}^2/\text{g}$ , supérieure à celle obtenue sur de nombreuses silices mésoporeuses. Le diamètre poreux a pour valeur 5.5 nm, exprimant ainsi la nature mésoporeuse de la silice préparée. Sa caractérisation structurale par DRX a montré qu'elle est amorphe et l'analyse par spectroscopie IRTF a mis en évidence la présence des groupements silanols (Si-OH) et siloxanes (Si-O-Si), similaires à ceux généralement observés pour les silices mésoporeuses commerciales.

La silice préparée par la méthode de précipitation chimique alcaline a ensuite fait l'objet de tests catalytiques, comme support de phases actives constituées d'éléments

métalliques, afin d'évaluer ses performances au regard des silices commerciales.

Ainsi, une série de catalyseurs monométalliques Ni/silice, avec des teneurs variables en Ni a été préparée par imprégnation chimique et caractérisée par différentes techniques analytiques. Ces catalyseurs ont été testés sans réduction au préalable, dans le reformage à sec du méthane pour produire de l'hydrogène dans une plage de température 823 et 1023 K. Les résultats catalytiques ont montré que l'activité des catalyseurs aux Ni supportés, dans les conditions opératoires explorées, est très importante et conduit à une meilleure sélectivité en hydrogène (68% de production d' $H_2$ , pendant 25h), en particulier pour Ni-5%/silice. L'activité catalytique et la sélectivité en hydrogène ont été corrélées à la formation des particules de Ni métallique de faibles tailles, formées in situ au cours de la réaction et leurs bonnes dispersions à la surface de support de silice. En effet, la silice produite à partir de la pierre ponce montre une grande réactivité vis-à-vis des ions métalliques tels que le  $Ni^{2+}$ , en raison de la présence des groupements silanols (Si-OH). Ces groupements favorisent la stabilité des particules métalliques issues des ions  $Ni^{2+}$ , due à la présence de fortes interactions métal-support qui inhibent leurs migrations et par conséquent leurs agglomérations et leurs résistances au coke au cours de la réaction. L'analyse physico-chimique des résidus après les réactions tests a montré que pour le catalyseur performant Ni-5%/silice, les particules métalliques de Ni sont de tailles nanométriques et bien dispersées à la surface de silice et que, le coke ou le dépôt carboné formé au cours de la réaction est non significatif. Il est de l'ordre 4% pour Ni-10%/silice et est constitué principalement des nanotubes de carbone de type multi-parois. Ces nanotubes de carbone préservent la dispersion du Ni contre l'agglomération et leurs contributions dans l'acte catalytique sont favorables à la production d'hydrogène. Un taux excessif de Ni (Ni-20%/silice) a conduit à la formation de grosses particules de Ni, liée à la saturation de la surface de la silice et en conséquence, à l'apparition de carbone graphitique au cours de la réaction de reformage du méthane. Il en résulte donc une diminution de la sélectivité en  $H_2$ . Ces résultats ont été confirmés par DRX, microscopie MET-EDS et l'analyse thermique ATG/ATD.

Une autre application catalytique de la silice mésoporeuse préparée a été examinée, en particulier dans la conversion en phase vapeur de l'IPA/ $N_2$  et IPA/Air, à températures modérées. Les catalyseurs concernés sont constitués de taux variables d'ions Ag déposés par imprégnation en phase liquide sur le support de silice (Ag-3, 10 et 20%/silice). Les résultats catalytiques ont montré que les catalyseurs testés sont très actifs dans la conversion de l'IPA et présentent un caractère bi-fonctionnel, selon l'atmosphère réactionnel. En présence d'azote, les catalyseurs testés sont totalement en faveur de la déshydratation (formation du propène),

dû à la présence concomitante en surface de l'Ag métallique et des sites acides du support, formés par les groupements silanols (Si-OH) et siloxanes (Si-O-Si). Ces sites sont connus pour leurs caractères déshydratants. L'introduction de l'air dans le mélange réactionnel fait basculer la sélectivité vers la réaction de déshydrogénation par la formation d'acétone. Ce changement du comportement catalytique, en présence d'air, a été corrélé à la présence des entités "Ag-Ox" en surface des catalyseurs qui sont subséquentement réduit par l'IPA selon un mécanisme similaire à celui de type Mars et van Krevelen. La stabilité catalytique des matériaux testés a été conservée en particulier pour ceux moins chargés en Ag c'est-à-dire (Ag-3 et 10%/silice). Ce résultat a été attribué à la bonne dispersion des espèces métalliques d'Ag de faibles tailles à la surface de la silice. Cette dispersion est favorisée par la forte interaction métal-support induite par la présence des groupements silanols et a été mise en évidence par spectroscopie UV-visible.

L'ensemble des résultats obtenus dans la présente thèse a montré que la silice amorphe produite à partir de la conversion chimique de la roche de ponce est très réactive et présente des caractéristiques texturales similaires à certaines silices mésoporeuses commerciales. Cette silice mésoporeuse amorphe peut constituer un support potentiel de phases actives pour de nombreuses réactions catalytiques en phase hétérogène. La projection de ce travail sera consacrée à l'amélioration des caractéristiques structurales de la silice mésoporeuse et son évolution vers les systèmes hiérarchisés avec des édifices structurales contrôlées pour des applications catalytiques plus étendues.