

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 022 468**

②1 N° d'enregistrement national : **14 55614**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 D 11/02 (2013.01)**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

⑫② Date de dépôt : 18.06.14.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.12.15 Bulletin 15/52.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : PASTERNAK NICOLAS, LINDER NANCY et ALBA-SIMIONESCO CHRISTIANE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑫④ PROCEDE D'EXTRACTION DE TENSIOACTIF D'UN MATERIAU NANOPOREUX.

⑫⑤ L'invention concerne un procédé d'extraction de tensioactif d'un matériau nanoporeux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) Préparation d'un matériau nanoporeux métallisé par traitement d'un matériau nanoporeux comprenant un tensioactif avec une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac,

b) Récupération du matériau nanoporeux métallisé d'une part et d'une solution de lavage d'autre part,

c) Traitement du matériau nanoporeux métallisé avec un acide minéral pour enlever le métal de celui-ci,

d) Récupération d'un matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif d'une part et d'une solution résiduelle d'autre part.

FR 3 022 468 - A1



L'invention concerne un procédé d'extraction de tensioactif d'un matériau nanoporeux.

Les matériaux nanoporeux suscitent un intérêt croissant grâce à leurs propriétés particulières.

5 La conception de matériaux ayant une porosité uniforme et contrôlée à l'échelle nanométrique représente un réel intérêt pour de nombreuses applications, par exemple dans les domaines de la catalyse, de la filtration et de l'adsorption. La qualité des matériaux nanoporeux dans ces différentes applications est directement liée au nombre de groupements fonctionnels (tels que les groupements silanols dans le cas des silices mésoporeuses), à la quantité de pores et à la dimension de la surface  
10 spécifique.

Les systèmes nanoporeux se distinguent en particulier selon leur porosité. Dans le domaine microporeux (porosité  $< 2\text{nm}$ ), on trouve par exemple les zéolithes, tandis que dans le domaine mésoporeux (porosité comprise entre 2 et 50 nm) se trouvent les matériaux mésoporeux organisés et les gels poreux. Au-delà de 50 nm se trouvent les matériaux macroporeux.

15 Parmi les systèmes nanoporeux développés, les matériaux mésoporeux organisés préparés à partir de systèmes moléculaires organisés à base de tensioactifs connaissent un essor important. Ces matériaux, développés au début des années 1990, ont des propriétés particulièrement intéressantes, par exemple un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à  $1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces propriétés  
20 permettent leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

La présente invention vise ainsi plus particulièrement de tels matériaux mésoporeux organisés.

25 La synthèse de matériaux mésoporeux organisés se fait, de manière générale, en présence de tensioactif, dont le rôle est de structurer le réseau de la source inorganique utilisée, notamment de la silice. Le matériau brut de synthèse contient donc le tensioactif organique occlus dans la porosité.

L'utilisation de tensioactifs de structures moléculaires différentes permet par exemple de moduler la taille des pores et le matériau nanoporeux obtenu. Les caractéristiques des matériaux  
30 mésoporeux apparaissent donc liées au tensioactif utilisé.

Une fois la synthèse effectuée, une étape d'extraction du tensioactif doit être mise en place. Plusieurs techniques ont ainsi été développées par l'homme du métier afin d'extraire le tensioactif tout en essayant de dégrader le moins possible la structure mésoporeuse.

35 La technique d'extraction la plus couramment utilisée est la calcination, introduite pour la première fois en 1992 par Kresge et al. [1] puis optimisée par Zhang et al. [2] en 2005. Cette procédure réalisée à  $500/550^\circ\text{C}$  sous air pendant plusieurs heures permet la destruction totale du

tensioactif mais conduit à une modification des propriétés physicochimiques du matériau. En particulier, cette technique basée sur la calcination provoque une baisse du nombre de groupements fonctionnels (tels que les groupements silanols dans le cas des silices mésoporeuses) par déshydroxylation et une diminution de la surface spécifique.

5 Des recherches ont donc été menées pour améliorer cette méthode de calcination, en réduisant la durée, la vitesse de chauffe et la température de calcination dans le but de limiter les modifications de structure et de texture du matériau. Le remplacement de l'air par du gaz inerte a également permis d'améliorer les propriétés physicochimiques du matériau [3]. Cependant, des résidus de tensioactifs sont généralement encore présents en fin d'extraction.

10 Une méthode basée sur l'utilisation d'un four à induction (de 300 à 700°C), aussi appelée calcination par induction, a permis d'extraire assez efficacement le tensioactif et d'obtenir un matériau aux propriétés améliorées en un temps plus court, i.e. 15 minutes [4]. Cependant, ici aussi quelques résidus carbonés restent présents dans le matériau après extraction.

15 Par conséquent, la calcination est une technique efficace mais qui présente plusieurs inconvénients, notamment en ce qu'elle détruit le tensioactif, empêchant toute récupération et recyclage de celui-ci, par exemple en vue d'une synthèse ultérieure. De plus, ce procédé est très énergivore, émetteur de pollution (essentiellement les déchets de combustion, dioxyde de carbone et oxyde d'azote) et difficile à contrôler (gradient de température, durée de calcination très longue, températures élevées).

20 D'autres méthodes alternatives ont donc été recherchées pour tenter de récupérer le tensioactif, protéger et/ou améliorer les propriétés physicochimiques des matériaux nanoporeux.

L'extraction chimique, notamment par éthanol, a ainsi été mise en place [2]. Ce procédé ne détruit pas le tensioactif et permet donc la récupération de celui-ci. Cependant, il a été depuis mis en 25 évidence que l'extraction par l'éthanol n'enlève qu'une partie du tensioactif [5,6], et ce, même en présence d'acide chlorhydrique [7]. Une calcination à basse température de quelques heures est alors nécessaire pour compléter l'élimination.

30 Des optimisations de la méthode d'extraction chimique ont été réalisées, par exemple par l'ajout d'une étape d'élimination par CO<sub>2</sub> supercritique, par la prolongation du temps de reflux ou en modifiant la source de chauffage en utilisant des microondes [8]. Cependant, même si les paramètres physico-chimiques tels que, par exemple, la surface spécifique/nombre de groupements fonctionnels (tels que les groupements silanols dans le cas des silices mésoporeuses), sont légèrement supérieurs par rapport aux matériaux calcinés et qu'une part du tensioactif peut éventuellement être récupérée, il reste encore une quantité importante de tensioactif dans les pores.

35 D'autres techniques plus complexes ont aussi été testées. Pootawang et al.[9] ont par exemple essayé d'éliminer le tensioactif en plongeant le matériau dans une solution de plasma. Cette technique est cependant difficile à mettre en œuvre et est très coûteuse.

Enfin, Pirez et al. [10] ont développé une méthode d'extraction par ultrason dans du méthanol. Cependant, cette technique, bien qu'efficace, ne résout pas les problèmes posés par la plupart des techniques précédentes, des résidus carbonés étant toujours présents dans le matériau après extraction.

5 Les procédés d'extraction développés ces dernières années présentent donc toujours des désavantages, par exemple en ce que l'élimination du tensioactif n'est pas totale, ou en ce que le tensioactif se dégrade au cours du procédé, ou en ce que le procédé est difficile à mettre en œuvre, long, coûteux ou polluant, ou encore en ce qu'il y a un impact sur les caractéristiques physicochimiques du matériau nanoporeux.

10

Il existe donc toujours un besoin pour de nouveaux procédés d'extraction permettant d'extraire de manière efficace et rapide le tensioactif compris dans un matériau nanoporeux.

15 Un objectif de l'invention est de proposer un tel procédé d'extraction efficace et rapide du tensioactif compris dans un matériau nanoporeux.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé permettant une telle extraction sans dégrader le tensioactif compris dans le matériau nanoporeux, ce tensioactif pouvant être facilement recyclé et réutilisé ultérieurement.

20 Il est du mérite des inventeurs d'avoir découvert, de manière très inattendue et après de nombreuses recherches, qu'un procédé basé sur l'utilisation conjointe d'une solution aqueuse d'ammoniac, et d'ions métalliques bivalents permet d'extraire de manière très efficace le tensioactif compris dans un matériau nanoporeux.

25 Un objet de l'invention se rapporte donc à un procédé d'extraction d'un tensioactif d'un matériau nanoporeux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 30 a) Préparation d'un matériau nanoporeux métallisé par traitement d'un matériau nanoporeux comprenant un tensioactif avec une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac,
- b) Récupération du matériau nanoporeux métallisé d'une part et d'une solution de lavage d'autre part,
- c) Traitement du matériau nanoporeux métallisé avec un acide minéral pour enlever le métal de celui-ci,
- 35 d) Récupération d'un matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif d'une part et d'une solution résiduelle d'autre part.

Certaines étapes de ce procédé, et notamment l'étape consistant à mettre un matériau nanoporeux en contact d'une solution aqueuse de sel métallique bivalent (solution aqueuse de nitrate de cuivre (II)) et d'une solution d'ammoniac, étaient auparavant connues de l'homme du métier, notamment de la publication [11]. En revanche, ces étapes étaient mises en œuvre dans l'unique but de  
5 modifier la surface d'un matériau nanoporeux par greffage de métaux, et notamment de cuivre. De tels matériaux nanoporeux modifiés peuvent en effet être utilisés pour leur activité catalytique et pour leur capacité à capturer des molécules. Par ailleurs, de tels procédés de modification de la surface d'un matériau nanoporeux sont mis en œuvre sur un matériau nanoporeux déjà exempt de tensioactif. Ainsi, une étape de calcination est mise en œuvre dans le procédé de la publication [11], comme décrit dans  
10 la publication [12], avant modification de la surface par greffage de métaux. Par conséquent, il n'était en rien évident de développer un procédé basé sur de telles étapes dans le but, cette fois, d'extraire le tensioactif d'un matériau nanoporeux.

En outre, l'utilisation d'ammoniac, sur un matériau nanoporeux au-delà d'environ 10-20  
15 minutes est connue pour détériorer la surface de ce matériau, et ce, même en présence de métal comme du cuivre. Rien ne laissait donc supposer qu'un procédé conforme à l'invention permette d'extraire le tensioactif en un temps si limité.

Le procédé selon l'invention permet, en plus d'une extraction très efficace du tensioactif, la  
20 récupération et le recyclage de ce tensioactif, ainsi utilisable pour d'éventuelles réactions ultérieures.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet, en général, d'obtenir un matériau nanoporeux amélioré par l'augmentation du nombre de groupements fonctionnels/nm<sup>2</sup> (nombre de silanols/nm<sup>2</sup> dans le cas des silices mésoporeuses), et par augmentation du volume poreux.

25 On entend par « matériau nanoporeux », les matériaux mésoporeux organisés préparés selon les techniques connues de l'homme du métier, à partir d'une phase inorganique et d'un tensioactif.

Les matériaux « mésoporeux » sont des solides présentant au sein de leur structure des pores possédant une taille comprise typiquement entre 1 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm. Typiquement, les matériaux mésoporeux sont des oxydes métalliques amorphes ou cristallins dans  
30 lesquels les pores sont généralement répartis de manière aléatoire avec une distribution très large de la taille des pores.

Les matériaux mésoporeux « organisés » correspondent à des réseaux poreux organisés qui présentent un agencement spatial organisé de mésopores. Cette périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'au moins un pic de diffraction aux bas angles dans un diagramme de  
35 diffraction des rayons X, ce pic étant associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm. La mésostructure peut être vérifiée par microscopie électronique en transmission.

Le matériau nanoporeux utilisé dans le procédé conforme à l'invention peut avoir été synthétisé selon toute technique connue de l'homme du métier basée sur l'utilisation d'une phase inorganique et d'un tensioactif, jouant en particulier le rôle d'agent texturant. Comme exemples non limitatifs, on peut utiliser le procédé d'auto-assemblage, encore appelé Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage [13], et/ou le procédé sol/gel [14].

La phase inorganique, minérale, utilisée lors de la synthèse du matériau nanoporeux utilisé dans l'invention est généralement constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci. Ledit oxyde est généralement choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares ou lanthanides tels qu'euporium, cérium, zinc, magnésium, yttrium, lanthane et gadolinium, et leurs mélanges. De préférence, ledit oxyde est choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, zinc, aluminium ou leurs mélanges. De préférence encore, ledit oxyde est un oxyde de silicium, un oxyde de titane ou leur mélange. De préférence encore, ledit oxyde est un oxyde de silicium, par exemple mais de manière non limitative, de l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS), de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), ou un sel comme du silicate de sodium.

De manière avantageuse, le tensioactif utilisé pour la synthèse du matériau est un tensioactif non-ionique.

De préférence, le tensioactif non-ionique est un tensioactif de la famille des polyéthylèneglycols. Cette famille comprend, sans pour autant y être limitée, les éthers de polyéthylène glycols, notamment les éthers alkyle de polyoxyéthylène glycol, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, les éthers alcényle de polyoxyéthylène glycol, les éthers alkyle de polyoxypropylène glycol, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, les éthers alcényle de polyoxypropylène glycol, les éthers octylphénol de polyoxyéthylène glycol, les éthers alkylphénol de polyoxyéthylène glycol, les copolymères à blocs du type  $(EO)_x(RO)_y(EO)_z$  avec  $x$  compris entre 5 et 106,  $y$  compris entre 33 et 70,  $z$  compris entre 5 et 106, et  $R$  étant alkyle ou alcényle, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, tels que les poloxamères (copolymères à blocs de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol).

De préférence, le tensioactif non-ionique est un éther alkyle de polyoxyéthylène glycol, notamment un éther méthyle de polyoxyéthylène glycol, ou un poloxamère. De préférence, encore le tensioactif non-ionique est un poloxamère.

Des exemples d'éther alkyle ou alcényle de polyoxyéthylène glycol, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, répondent généralement à la formule

R-(EO)<sub>1-25</sub>-OH, où R est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>, ledit groupement alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub> étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>28</sub>, et EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O.

Un éther alkyle de polyoxyéthylène glycol selon l'invention est avantageusement choisi parmi

5 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(EO)<sub>2</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 52),  
 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(EO)<sub>4</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 30),  
 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(EO)<sub>10</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 56),  
 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(EO)<sub>20</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 58),  
 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>(EO)<sub>10</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 76),  
 10 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(EO)<sub>20</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 78) et  
 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(EO)<sub>23</sub>OH (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 35).

Un éther alcényle de polyoxyéthylène glycol selon l'invention est avantageusement un éther de polyoxyéthylène glycol et d'oléyl, de préférence un éther de polyoxyéthylène(10) oléyl répondant à la formule C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>(EO)<sub>10</sub>OH, commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Brij 97.

15 Des exemples d'éther octylphénol de polyoxyéthylène glycol sont le Triton X-100 de formule CH<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(EO)<sub>10</sub>OH ou le Triton X-114 de formule CH<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(EO)<sub>5</sub>OH, commercialisés par Aldrich.

Des exemples de poloxamères répondent généralement à la formule

20 (EO)<sub>5-106</sub>(PO)<sub>33-70</sub>(EO)<sub>5-106</sub>, où EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et PO est une unité de répétition oxypropylène de formule CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O.

Un poloxamère selon l'invention est avantageusement choisi parmi (EO)<sub>5</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>5</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic L121), (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic L64), (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>20</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic P65), (EO)<sub>26</sub>(PO)<sub>39</sub>(EO)<sub>26</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic P85), (EO)<sub>17</sub>(PO)<sub>56</sub>(EO)<sub>17</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic P103), (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic P123), (EO)<sub>80</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>80</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic F68), (EO)<sub>106</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>106</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic F127), et (EO)<sub>100</sub>(PO)<sub>39</sub>(EO)<sub>100</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic F88), (EO)<sub>19</sub>(PO)<sub>33</sub>(EO)<sub>19</sub> (commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic 25R4).

De manière avantageuse, le poloxamère répond à la formule (EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>, commercialisé par exemple par BASF sous la dénomination Pluronic P123.

35

Selon le tensioactif utilisé et selon les conditions de pH, différents matériaux nanoporeux peuvent être obtenus. Par exemple, l'utilisation, à pH acide voire très acide, d'éther alkyle ou alcényle

de polyoxyéthylène glycol de formule  $R-(EO)_{1-25}-OH$ , telle que définie précédemment, permet d'obtenir des matériaux nanoporeux de type MSU, CMI, SBA-11 ou SBA-12. L'utilisation, à pH très acide, d'un poloxamère de type  $(EO)_{5-106}(PO)_{33-70}(EO)_{5-106}$ , tel que précédemment défini, permet d'obtenir des matériaux nanoporeux de type SBA-15 ou SBA-16.

5 D'une manière générale, les matériaux nanoporeux pouvant être utilisés pour le procédé selon l'invention sont choisis parmi les matériaux nanoporeux de type MSU, CMI, SBA-X avec X choisi parmi 11, 12, 15 et 16 [13].

L'homme du métier sait synthétiser de tels matériaux selon les techniques connues et adaptées à chaque matériau nanoporeux désiré.

10

Une fois le matériau nanoporeux synthétisé, celui-ci comprend, à la surface et dans les pores du matériau, un tensioactif. Les étapes a) à d) sont ainsi mises en œuvre afin d'extraire ce tensioactif de manière efficace et rapide.

15 L'étape a) dudit procédé consiste en la préparation d'un matériau nanoporeux métallisé par traitement d'un matériau nanoporeux comprenant un tensioactif avec une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac.

20 Un « traitement » tel qu'entendu à l'étape a) du procédé peut consister à immerger, de préférence sous agitation, le matériau nanoporeux comprenant un tensioactif dans une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac.

25 Un tel traitement est de préférence effectué pendant une durée comprise entre environ 5 et 20 minutes, de préférence entre environ 10 et 20 minutes, de préférence pendant une durée d'environ 10 minutes. Il est en effet connu qu'au-delà de 20 minutes, l'ammoniac détériore la surface du matériau nanoporeux.

Avantageusement, le traitement est effectué à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre environ 15°C et 30°C. La température utilisée est ainsi bien inférieure aux températures mises en œuvre dans des procédés d'extraction connus de type calcination.

30 Les ions métalliques, provenant de la solution aqueuse de sel métallique bivalent, typiquement une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II), de préférence une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) trihydratée, jouent un rôle primordial dans ledit procédé. Ces ions métalliques réagissent avec les groupements hydroxydes de la surface du matériau nanoporeux, qui protègent la surface, entraînant le décrochage du tensioactif du matériau nanoporeux.

35

L'ion métallique de la solution aqueuse de sel métallique bivalent peut avantageusement être choisi parmi les ions cuivre, cobalt, nickel ou zinc. De préférence, l'ion métallique de la solution aqueuse de sel métallique bivalent est un ion cuivre.

Le sel de la solution aqueuse de sel métallique bivalent peut avantageusement être choisi  
5 parmi les sels inorganiques, tels que par exemple les sulfates ou nitrates. De préférence, le sel de la solution aqueuse de sel métallique bivalent est un nitrate.

De manière avantageuse, le sel métallique bivalent est choisi parmi le nitrate de cuivre (II) et le nitrate de nickel (II). De préférence, le sel métallique bivalent est le nitrate de cuivre (II).

10 L'ammoniac est utilisé afin de déprotoner les groupements fonctionnels (groupements silanols dans le cas des silices mésoporeuses) et afin de complexer les métaux apportés par les ions métalliques, greffés au matériau nanoporeux.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la solution aqueuse de sel métallique bivalent est  
15 mélangée dans une première étape à la solution aqueuse d'ammoniac. Le matériau nanoporeux comprenant le tensioactif est immergé dans une seconde étape dans le mélange de solution aqueuse de sel métallique bivalent et de solution aqueuse d'ammoniac.

La première étape peut ainsi consister, de manière avantageuse, à mélanger une solution aqueuse de sel métallique bivalent, par exemple une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II), de  
20 préférence trihydratée, à une concentration d'environ 0,02 à 0,08 mol.L<sup>-1</sup>, de préférence d'environ 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et une solution aqueuse d'ammoniac, notamment à 35-37 % v/v.

De manière avantageuse, des quantités d'environ 40 à 50 mL de solution aqueuse de sel métallique bivalent, par exemple de nitrate de cuivre (II), et d'environ 1,4 à 3 mL de solution aqueuse d'ammoniac peuvent être utilisées pour 1g de matériau nanoporeux comprenant le tensioactif.

25 L'ajout de la solution aqueuse d'ammoniac est avantageusement conduit de façon à obtenir un pH compris entre 10 et 11, de préférence entre 10 et 10,5. L'homme du métier saura adapter la concentration et/ou la quantité d'ammoniac afin d'atteindre le pH souhaité.

L'étape b) dudit procédé consiste à récupérer le matériau nanoporeux métallisé obtenu après  
30 l'étape a) d'une part et d'une solution de lavage d'autre part.

Une telle étape de récupération du matériau nanoporeux métallisé peut par exemple être effectuée par séparation, par tout moyen connu et notamment par filtration, du mélange obtenu lors de l'étape a).

Cette étape de récupération, notamment par filtration, permet donc d'obtenir d'une part le  
35 matériau nanoporeux métallisé et d'autre part une solution de lavage, essentiellement composée du tensioactif décroché du matériau nanoporeux, des ions métalliques n'ayant pas réagis avec les groupements hydroxydes de la surface du matériau nanoporeux, et d'ammoniac résiduel. Sans vouloir

être lié par une quelconque théorie, les présents inventeurs pensent que les différents constituants de la solution de lavage se trouvent sous forme de complexe(s).

5 On entend ici par « matériau nanoporeux métallisé », le matériau nanoporeux modifié par l'étape a) du procédé conforme à l'invention, notamment par greffage de métal, par exemple de cuivre, à la surface dudit matériau nanoporeux.

Une étape de rinçage du matériau nanoporeux métallisé récupéré à l'étape b) peut avantageusement être effectuée, par exemple avec de l'eau.

10 Une étape de séchage du matériau nanoporeux métallisé, rincé ou non, peut avantageusement être effectuée. Le matériau nanoporeux métallisé peut ainsi sécher à température ambiante, par exemple comprise entre 15°C et 30°C, ou dans une étuve, par exemple à une température d'environ 40°C à 60°C, de préférence d'environ 50°C.

15 L'étape c) dudit procédé consiste à traiter le matériau nanoporeux métallisé obtenu à l'étape b), éventuellement rincé et/ou séché, avec un acide minéral pour enlever le métal du matériau nanoporeux métallisé, c'est-à-dire le métal greffé lors de l'étape a) du procédé.

L'étape c) du procédé conforme à l'invention permet donc, en particulier, d'enlever le métal précédemment greffé au matériau nanoporeux, et par conséquent d'extraire totalement le tensioactif restant dans le matériau nanoporeux, chélaté au métal. Les mésopores du matériau nanoporeux sont ainsi libérées, voire également les micropores, par exemple lorsque le tensioactif du matériau nanoporeux est un poloxamère.

25 On entend par « acide minéral » tout acide minéral capable d'enlever le métal précédemment greffé au matériau nanoporeux, avantageusement sans détériorer le tensioactif. De préférence, l'acide minéral est une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) ou une solution d'acide chlorhydrique (HCl). De préférence encore, l'acide minéral est une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>).

30 Un « traitement » tel qu'entendu à l'étape c) du procédé peut consister à immerger, de préférence sous agitation, le matériau nanoporeux métallisé dans une solution d'acide minéral

Selon un mode de réalisation particulier, une quantité d'environ 5 ml de solution d'acide nitrique, par exemple à 60% v/v, peut être utilisée pour 100 mg de matériau nanoporeux métallisé.

Un tel traitement est de préférence effectué pendant une durée comprise entre environ 5 et 30 minutes, de préférence entre environ 10 et 25 minutes, de préférence pendant une durée d'environ 20 minutes.

Avantageusement, le traitement est effectué à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre environ 15°C et 30°C. La température utilisée est ainsi, ici aussi, bien inférieure aux températures mises en œuvre dans des procédés d'extraction connus de type calcination.

5 L'étape d) dudit procédé consiste à récupérer un matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif d'une part et d'une solution résiduelle d'autre part.

Une telle étape de récupération du matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif peut par exemple être effectuée par séparation, par tout moyen connu et notamment par filtration, du mélange obtenu lors de l'étape c), cette séparation permettant d'obtenir d'une part le matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif et d'autre part une solution résiduelle.

10 On entend ici par « matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif », le matériau nanoporeux obtenu après application du procédé conforme à l'invention, et ne comprenant plus, ni le tensioactif compris à l'origine à la surface et dans les pores du matériau nanoporeux, ni le métal greffé par l'étape a) du procédé de l'invention. Ainsi, les analyses effectuées à l'exemple 8 montrent qu'un matériau nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait comprend environ 17,88% de carbone tandis qu'un matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait selon le procédé conforme à l'invention ne comprend plus que 0,77% de carbone.

20 Une étape de rinçage du matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif récupéré à l'étape d) peut avantageusement être effectuée, par exemple avec, de l'eau pour enlever des résidus d'acide.

25 Une étape de séchage du matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif, rincé ou non, peut avantageusement être effectuée. Le matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif peut ainsi sécher à température ambiante, par exemple comprise entre 15°C et 30°C, ou dans une étuve, par exemple à une température d'environ 40°C à 60°C, de préférence d'environ 50°C.

30 Le matériau nanoporeux, récupéré après l'étape d) du procédé selon l'invention, et éventuellement rincé et/ou séché, est non seulement exempt de tensioactif, mais sa surface n'a pas non plus été dégradée par le procédé selon l'invention. Par ailleurs, les caractéristiques physico-chimiques du matériau nanoporeux obtenu après le procédé conforme à l'invention sont au moins équivalentes à celles obtenues après un procédé d'extraction de type calcination, et sont même en général améliorées par rapport au matériau nanoporeux de départ, comprenant un tensioactif. En effet, le procédé selon l'invention permet au moins une augmentation du nombre de groupements fonctionnels/nm<sup>2</sup> (nombre de groupements silanols/nm<sup>2</sup> dans le cas des silices mésoporeuses), voire dans certains cas une augmentation du volume poreux, par exemple d'environ 30% lors de l'extraction de tensioactif de type poloxamère tel que précédemment décrit et/ou une augmentation de la taille des pores, par exemple d'environ 1 nm de diamètre lors de l'extraction de tensioactif de type poloxamère tel que

précédemment décrit. Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, les présents inventeurs pensent que cette augmentation de la taille des pores peut être liée à la libération des micropores. Ainsi, le procédé selon l'invention, dans lequel un tensioactif de type poloxamère tel que précédemment décrit (par exemple un poloxamère de type pluronic P123), permet d'obtenir un matériau nanoporeux comprenant environ 6 groupements OH/nm<sup>2</sup>, le nombre de groupements OH étant représentatif du nombre de groupements fonctionnels/nm<sup>2</sup> (nombre de groupements silanols/nm<sup>2</sup> dans le cas des silices mésoporeuses).

Un objet selon l'invention concerne donc le matériau nanoporeux susceptible d'être obtenu par le procédé conforme à l'invention.

De manière avantageuse, un tel matériau nanoporeux est le matériau nanoporeux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention dans lequel ledit tensioactif répond à la formule (EO)<sub>5-106</sub>(PO)<sub>33-70</sub>(EO)<sub>5-106</sub>, où EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et PO est une unité de répétition oxypropylène de formule CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O.

De préférence encore, un tel matériau nanoporeux est le matériau nanoporeux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention dans lequel ledit tensioactif a la formule (EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>.

Le procédé selon l'invention permet en outre de récupérer le tensioactif à l'origine compris dans le matériau nanoporeux. En effet, à la différence des procédés d'extraction basés sur la calcination, le tensioactif n'est pas détruit suite au procédé selon l'invention.

Un mode de réalisation particulier de l'invention se rapporte à un procédé tel que défini ci-dessus comprenant une étape supplémentaire d'extraction du tensioactif de la solution de lavage et/ou de la solution résiduelle. La solution de lavage est la solution récupérée à l'étape b) du procédé, et essentiellement composée du tensioactif décroché du matériau nanoporeux, des ions métalliques n'ayant pas réagis avec les groupements hydroxydes de la surface du matériau nanoporeux, et d'ammoniac résiduel. La solution résiduelle est la solution récupérée à l'étape d) du procédé, comprenant le reste de tensioactif décroché du matériau nanoporeux par l'étape c) du procédé. La mise en œuvre d'une étape d'extraction du tensioactif de la solution de lavage permet ainsi de récupérer la grande majorité du tensioactif décroché du matériau nanoporeux. La mise en œuvre d'étapes d'extraction du tensioactif à la fois de la solution de lavage et de la solution résiduelle permet de récupérer la quasi-totalité, voire la totalité, du tensioactif décroché du matériau nanoporeux.

Toute méthode connue de l'homme du métier et permettant l'extraction du tensioactif d'une solution de lavage telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou d'une solution résiduelle telle qu'obtenue à l'étape d) peut être utilisée à cet effet. De préférence, l'extraction du tensioactif d'une solution de lavage telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou d'une solution résiduelle telle qu'obtenue à l'étape d) est effectuée par décantation.

Un premier mode de réalisation permettant d'effectuer une extraction du tensioactif selon l'invention comprend une première étape de séchage de la solution de lavage et/ou de la solution résiduelle, conduite jusqu'à évaporation complète de la phase liquide de la solution de lavage et/ou de la solution résiduelle afin de former un résidu sec. Tout moyen connu de l'homme du métier pourra être utilisé pour effectuer cette évaporation, notamment sans détériorer la solution de lavage et/ou la solution résiduelle. La solution de lavage et/ou la solution résiduelle peut ainsi par exemple sécher à température ambiante, notamment comprise entre 15°C et 30°C.

Dans une deuxième étape, le résidu sec obtenu est traité avec une solution d'acide minéral, de préférence de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (par exemple à 2%), notamment par immersion, de préférence sous agitation, pendant une durée comprise entre 5 et 20 min, de préférence entre 10 et 20 minutes.

Dans une troisième étape, une ou plusieurs décantations avec un solvant organique, par exemple avec du dichlorométhane, du chloroforme, de l'acétate d'éthyle ou de l'éther diéthylique, de préférence avec du dichlorométhane, sont alors effectuées pour récupérer le tensioactif dans la phase organique.

Un deuxième mode de réalisation permettant d'effectuer une extraction du tensioactif selon l'invention comprend une première étape de séchage de la solution de lavage et/ou de la solution résiduelle, conduite jusqu'à évaporation partielle de la phase liquide de la solution de lavage et/ou de la solution résiduelle, c'est-à-dire au moins jusqu'à ce que des précipités complexés de tensioactifs apparaissent. De la même façon que pour le premier mode de réalisation, tout moyen connu de l'homme du métier pourra être utilisé pour effectuer cette évaporation, notamment sans détériorer la solution de lavage et/ou la solution résiduelle. La solution de lavage et/ou la solution résiduelle peut ainsi par exemple sécher à température ambiante, notamment comprise entre 15°C et 30°C.

Dans une deuxième étape, on effectue une diminution du pH, de préférence à une valeur comprise entre environ 4 et 5,5, de préférence entre environ 4 et 5, notamment en utilisant un acide minéral, par exemple de l'acide chlorhydrique. Une telle acidification permet d'écourter l'étape de séchage, de réduire le risque de destruction du tensioactif et ainsi d'augmenter le rendement de l'extraction du tensioactif de la solution.

Dans une troisième étape, une ou plusieurs décantations avec un solvant organique, par exemple avec du dichlorométhane, du chloroforme, de l'acétate d'éthyle ou de l'éther diéthylique, de préférence avec du dichlorométhane, sont alors effectuées pour récupérer le tensioactif dans la phase organique.

Quel que soit le mode d'extraction choisi, l'homme du métier saura adapter le nombre de décantations à effectuer lors de la troisième étape, notamment en fonction du volume de solvant

organique utilisé. Typiquement, le volume de solvant organique utilisé peut être environ équivalent au volume de la solution introduite dans l'ampoule à décanter.

La phase organique est ensuite récupérée et évaporée afin de récupérer le tensioactif.

5 Une telle étape d'extraction du tensioactif d'une solution de lavage telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou d'une solution résiduelle telle qu'obtenue à l'étape d) peut être effectuée plusieurs fois.

En plus d'être efficace, rapide et simple à mettre en œuvre, le procédé selon l'invention est ainsi un procédé économique et écologique.

10 Naturellement, d'autres modes de réalisation auraient pu être envisagés par l'homme du métier sans pour autant sortir du cadre de l'invention définie par les revendications ci-après.

Des exemples non limitatifs de réalisation de l'invention sont décrits ci-après.

## 15 FIGURES

**Figure 1 :** Spectres IRTF obtenus de matériaux nanoporeux de type SBA-15, dont le tensioactif n'a pas été extrait (SBA-15 NC), ou dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (SBA-15 Lam).

20

**Figure 2 :** Isothermes d'absorption volumétrique d'azote, représentant le volume adsorbé en fonction de P/P<sub>0</sub> (pression/pression de vapeur saturante), de matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (SBA-15 Lam) ou par le procédé selon l'invention (SBA-15 L).

25

**Figure 3 :** Représentation graphique de l'analyse thermogravimétrique (% de perte massique en fonction de la température) de matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C), ou par le procédé selon l'invention (SBA-15 L).

30

**Figure 4 :** Spectres IRTF obtenus de matériaux nanoporeux de type MSU, dont le tensioactif n'a pas été extrait (MSU NC) ou dont le tensioactif a été extrait par calcination (MSU C), ou par le procédé selon l'invention (MSU L).

**Figure 5 :** Isothermes d'absorption volumétrique d'azote, représentant le volume adsorbé en fonction de P/P<sub>0</sub> (pression/pression de vapeur saturante), de matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (MSU C) ou par le procédé selon l'invention (MSU L).

35

**Figure 6 :** Spectres IRTF obtenus de tensioactif extrait de matériau nanoporeux SBA-15 selon la technique n°1 selon l'invention (« Pluronic R1») et de tensioactif commercial (« pluronic com »).

5 **Figure 7 :** Spectres IRTF obtenus de tensioactif extrait de matériau nanoporeux SBA-15 selon la technique n°2 selon l'invention (« Pluronic R2 ») en comparaison avec le tensioactif commercial (« pluronic com »).

10 **Figure 8 :** Spectre RMN H<sup>1</sup> obtenu pour le tensioactif extrait de matériau nanoporeux SBA-15 selon la technique n°1 selon l'invention.

**Figure 9 :** Spectre RMN H<sup>1</sup> obtenu pour le tensioactif extrait de matériau nanoporeux SBA-15 selon la technique n°2 selon l'invention.

15 **Figure 10 :** Spectre RMN H<sup>1</sup> obtenu pour le tensioactif Pluronic P123 commercial.

**Figure 11 :** Spectres IRTF obtenus de matériaux nanoporeux de type SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> préparés en faisant varier les proportions de silice (« Si ») et de titane (Ti) (proportions indiquées sur la figure) et dont le tensioactif a été extrait selon le procédé de l'invention (« W ») ou par calcination (« C »).

20

## EXEMPLES

Les analyses par spectrométrie, permettant d'identifier les différentes bandes significatives de liaisons spécifiques, ont été effectuées en utilisant un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (Shimadzu). Cette méthode est appelée par la suite « spectrométrie IRTF ».

25

Les spectres de Résonance Nucléaire Magnétique (« RMN H<sup>1</sup>») sont enregistrés dans du chloroforme deutéré, sur un spectromètre JEOL ECX-400MHz.

30 **EXEMPLE 1 : Synthèse de matériaux nanoporeux de type SBA-15 comprenant un tensioactif.**

Les matériaux nanoporeux de type SBA-15 comprenant du Pluronic P123 (tensioactif de type poloxamère répondant à la formule (EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>) ont été synthétisés de la manière décrite dans la publication Brodie-Linder et al. (12).

35

**EXEMPLE 2 : Synthèse de matériaux nanoporeux de type MSU comprenant un tensioactif.**

Les matériaux nanoporeux de type MSU comprenant du Brij 97 (un tensioactif de type éther de polyoxyéthylène(10) oléyl répondant à la formule  $C_{18}H_{35}-(EO)_{10}OH$ ) ont été synthétisés de la manière décrite dans la publication Zhao D et al. [15].

**EXEMPLE 3 : Synthèse de matériaux nanoporeux comprenant un tensioactif et différentes proportions d'oxyde de silicium et de titane.**

A 50°C, 8,47 mL d'acide chlorhydrique 37% v/v sont mélangés à 50 mL d'eau. 1,6 g de tensioactif Pluronic P123 sont introduits sous très forte agitation. Après deux heures de dissolution, un mélange de Tetraéthoxysilane et de Tetraisopropoxide de titane est ajouté en respectant les pourcentages molaires de Ti/Si (70/30, 50/50 et 30/70). Une agitation élevée est maintenue pendant 15-20 minutes afin d'obtenir une polymérisation des précurseurs inorganiques autour du tensioactif par procédé d'auto-assemblage. Après 15-20 minutes, le milieu réactionnel est laissé en conditions statiques à 50°C. Au bout de 24h, la température est montée à 90°C pour la phase de vieillissement. La solution est alors filtrée. Le solide obtenu est rincé plusieurs fois avec un excès d'eau et séché à température ambiante.

**EXEMPLE 4 : Préparation de matériaux nanoporeux exempts de tensioactif par calcination.**

Le tensioactif de matériaux nanoporeux préparés selon l'exemple 1, 2 ou 3 a été extrait selon une méthode d'extraction basée sur la calcination.

Selon cette méthode, 1g de matériaux nanoporeux contenant le tensioactif a été placé dans un creuset en céramique déposé dans un four tubulaire dont la température a été élevée jusqu'à 550°C en 10-15 minutes. La calcination a duré 16h. Après 5h de refroidissement pour revenir à température ambiante, le matériau nanoporeux exempt de tensioactif a été récupéré et pesé.

Les matériaux nanoporeux dont les tensioactifs ont été extraits selon cette méthode sont aussi appelés par la suite « SBA-15 C », « MSU C » ou « Si/Ti C ».

Ce procédé a été effectué deux fois sur des matériaux nanoporeux préparés selon l'exemple 1. Ainsi, d'une part, un matériau nanoporeux tel que préparé selon l'exemple 1 a été calciné comme précédemment décrit et analysé une semaine après la synthèse. Le matériau nanoporeux calciné ainsi obtenu est nommé par la suite « SBA-15 C1 ». D'autre part, un matériau nanoporeux tel que préparé

selon l'exemple 1 a été calciné comme précédemment décrit et analysé 3 mois après la synthèse. Le matériau nanoporeux calciné ainsi obtenu est nommé par la suite « SBA-15 C2 ».

**EXEMPLE 5 : Préparation de matériaux nanoporeux exempts de tensioactif par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique.**

Le tensioactif de matériaux nanoporeux préparés selon l'exemple 1 a été extrait selon une méthode basée sur une étape de traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et sur une étape de traitement avec une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

10 Selon cette méthode, 1 g de matériaux nanoporeux contenant le tensioactif a été plongé dans 40 ml d'eau ultrapure dont le pH avait été préalablement ajusté à 10,5 par une solution d'ammoniac à 35% v/v. Le mélange a alors été agité vigoureusement pendant 10 minutes à température ambiante puis filtré. Le solide a été rincé par un excès d'eau et séché dans une étuve à 50°C.

15 Le solide obtenu précédemment a ensuite été immergé dans une solution d'acide nitrique à 60% v/v dans des proportions de 5 ml d'acide nitrique pour 100 mg de solide. Après 20 minutes de forte agitation, le milieu réactionnel a été filtré. Le matériau nanoporeux a été rincé par un excès d'eau puis séché à 50°C dans une étuve.

Le matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait selon cette méthode est aussi appelé par la suite « SBA-15 Lam » (pour « lavage à l'ammoniac »).

20

**EXEMPLE 6 : Préparation de matériaux nanoporeux exempts de tensioactif par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution aqueuse de sel métallique bivalent.**

25 Le tensioactif de matériaux nanoporeux préparés selon l'exemple 1 a été extrait selon une méthode basée sur la première étape du procédé selon l'invention (étape a) unique), c'est-à-dire par une étape de traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution aqueuse de sel métallique bivalent.

30 Dans une première étape, une solution de Nitrate de Cuivre(II) trihydratée à 0,05M a été préparée. 200ml de cette solution ont été introduits dans un bécher. Le pH de cette solution a été ajusté à 10,5 par l'ajout d'une solution d'ammoniac à 35% v/v. 5g de matériau nanoporeux contenant le tensioactif a ensuite été ajouté à la solution et le mélange a alors été agité vigoureusement pendant 10 minutes à température ambiante puis filtré. Le solide bleu obtenu a été rincé par un excès d'eau et séché dans une étuve à 50°C.

35 Des matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait selon la première étape du procédé selon l'invention sont appelés par la suite « SBA-15 L1 ».

**EXEMPLE 7 : Préparation de matériaux nanoporeux exempts de tensioactif selon l'invention.**

Le tensioactif de matériaux nanoporeux préparés selon l'exemple 1, 2 ou 3 a été extrait selon un procédé conforme à l'invention.

Dans une première étape, une solution de Nitrate de Cuivre(II) trihydratée à 0,05M a été préparée. 200ml de cette solution ont été introduits dans un bécher. Le pH de cette solution a été ajusté à 10,5 par l'ajout d'une solution d'ammoniac à 35% v/v. 5g de matériau nanoporeux contenant le tensioactif a ensuite été ajouté à la solution et le mélange a alors été agité vigoureusement pendant 10 minutes à température ambiante puis filtré. Le solide bleu obtenu a été rincé par un excès d'eau et séché dans une étuve à 50°C.

Afin d'enlever le métal précédemment greffé au matériau nanoporeux, et par conséquent afin d'extraire totalement le tensioactif restant dans le matériau nanoporeux, chélaté au métal, une deuxième étape a consisté à plonger 2 g de matériau nanoporeux métallisé dans 200ml d'une solution d'acide nitrique à 60% v/v. Après 20 minutes de forte agitation, le milieu réactionnel a été filtré. Le matériau nanoporeux obtenu a été lavé avec de l'eau puis séché durant une nuit à l'étuve à 50°C.

Les matériaux nanoporeux dont les tensioactifs ont été extraits selon cette méthode sont aussi appelés par la suite « SBA-15 L », « MSU L » ou « Si/TiW ».

**EXEMPLE 8 : Caractérisation des liaisons spécifiques détectées dans les matériaux nanoporeux de type SBA-15, exempts de tensioactif.**

Les matériaux nanoporeux de type SBA-15, préparés selon l'exemple 1, ont été analysés afin de détecter les liaisons spécifiques présentes. Les matériaux nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait (SBA-15 NC) ou dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C) (cf. exemple 4), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (SBA-15 Lam) (cf. exemple 5) ou par le procédé selon l'invention (SBA-15 L) (cf. exemple 7) ont ainsi pu être comparés.

Les différentes bandes significatives de liaisons spécifiques, notamment les liaisons C-C, C-H, Si-O-Si, SiO-H ont été déterminées par spectrométrie IRTF. Cette méthode permet en particulier de vérifier la présence du tensioactif dans le matériau nanoporeux testé. La figure 1 présente les spectres IRTF obtenus.

Ces spectres montrent bien que le tensioactif a été extrait du matériau nanoporeux par le procédé d'extraction selon l'invention (SBA-15 L). En effet, les pics significatifs du tensioactif notamment les liaisons C-H ( $\nu_s$  et  $\nu_{as}$  (C-H) des groupements  $\text{CH}_3$ , des groupements  $-\text{CHCH}_3$  et des

groupements  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  à  $2978\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_s$  et  $\delta_{as}(\text{C-H})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  entre  $1461$  et  $1337\text{ cm}^{-1}$  et des groupements  $\text{CH}_3$  à  $927\text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons C-C ( $\nu(\text{C-C})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  et  $-\text{CHCH}_3$  entre  $1292$  et  $1096\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{C-C})$   $-\text{CHCH}_3$  à  $840\text{ cm}^{-1}$ ) et les liaisons C-O ( $\nu(\text{C-O})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et des groupements  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) présents dans le spectre du matériau nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait (SBA-15 NC), sont bien absents du spectre du matériau nanoporeux ayant subi le procédé d'extraction selon l'invention (SBA-15 L).

Par ailleurs, les pics significatifs du tensioactif sont présents dans le spectre du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (SBA-15 Lam), sans traitement par une solution aqueuse de sel métallique bivalent, notamment les liaisons C-H ( $\nu_s$  et  $\nu_{as}$  (C-H) des groupements  $\text{CH}_3$  et des groupements CH de  $-\text{CHCH}_3$  et des groupements  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  à  $2978\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_s$  et  $\delta_{as}(\text{C-H})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  entre  $1461$  et  $1337\text{ cm}^{-1}$  et des groupements  $\text{CH}_3$  à  $927\text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons C-C ( $\nu(\text{C-C})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  et  $-\text{CHCH}_3$  entre  $1292$  et  $1096\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{C-C})$   $-\text{CHCH}_3$  à  $840\text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons C-O ( $\nu(\text{C-O})$  des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et des groupements  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ).

La présence de pics dans le spectre du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par traitement selon l'invention (SBA-15 L) pour ces zones de nombres d'ondes n'est due qu'à un problème de résolution. Ceci a été démontré par la suite par des analyses élémentaires effectuées sur les matériaux nanoporeux obtenus, dont les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous. Les quantités de carbone, et éventuellement de cuivre, présentes dans les matériaux nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait (SBA-15 NC) ou dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C) (cf. exemple 4), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (SBA-15 Lam) (cf. exemple 5), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) (SBA-15 L1), ou encore par le procédé selon l'invention (SBA-15 L) (cf. exemple 7), ont ainsi pu être comparés.

	Carbone (%)	Cuivre (%)
SBA-15 NC	17,88	-
SBA-15 C	< 0,30	-
SBA-15 L1	1,51	15,62
SBA-15 Lam	26,11	-
SBA-15 L	0,77	< 0,02

L'ensemble de ces résultats démontre l'importance du traitement par une solution aqueuse de sel métallique bivalent, en combinaison avec une solution aqueuse d'ammoniac, suivi du traitement par une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

5 Enfin, comme visible à la figure 1, une bande entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux liaisons des hydroxydes SiO-H, est présente de manière plus importante pour le matériau nanoporeux ayant subi le procédé d'extraction selon l'invention (SBA-15 L) que pour le matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C). Plus de groupements hydroxydes signifient nécessairement plus d'eau présente, ce qui est conforme aux spectres, puisque le pic vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  
10 correspondant aux molécules d'eau, est absent du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C).

**EXEMPLE 9 : Analyse des caractéristiques physicochimiques des matériaux nanoporeux de type SBA-15.**

15 Les matériaux nanoporeux de type SBA-15, préparés selon l'exemple 1, ont été analysés afin de déterminer leur surface spécifique, leur volume poreux et la taille de leurs pores. Les matériaux nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait (SBA-15 NC) ou a été extrait par calcination (SBA-15 C) (cf. exemple 4), par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide  
20 nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (SBA-15 Lam) (cf. exemple 5) ou par le procédé selon l'invention (SBA-15 L) (cf. exemple 7) ont ainsi pu être comparés.

La surface spécifique ( $A_s$ ), le volume poreux ( $V_p$ ) et la taille des pores ( $r_p$ ) des matériaux nanoporeux ont été déterminés par adsorption Volumétrique d'azote. L'adsorption volumétrique est  
25 mesurée avec un dispositif Belsorp II Japan. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 373K à 10 Kpa pendant au moins 20h.

La surface spécifique est calculée à partir de la méthode de Brunnauer-Emmet-Teller (BET).

Le volume de pore total est estimé par la quantité maximale de diazote adsorbé à une pression relative de 0,98.

30 La distribution de la taille de pores est déterminée de l'isotherme de la branche d'adsorption en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Les isothermes d'adsorption volumétrique d'azote, représentant le volume adsorbé en fonction de  $P/P_0$  (pression/pression de vapeur saturante), sont présentés à la figure 2. Les résultats obtenus concernant la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores des matériaux nanoporeux  
35 sont synthétisés dans le tableau 2.

Tableau 2

	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume des pores ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diamètre des pores (en nm)
SBA-15 C	661,35	0,6841	7,10
SBA-15 Lam	187,56	0,3963	7,10
SBA-15 L	702,9	0,9109	8,10
SBA-15 NC	66,008	0,1412	7,10

Les résultats obtenus par l'analyse par adsorption volumétrique vont dans le même sens que les résultats obtenus par spectrométrie IRTF (cf. exemple 8).

5 La surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par le procédé selon l'invention (SBA-15 L) sont supérieurs à ceux du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C) ou par traitement avec une solution aqueuse d'ammoniac et une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (SBA-15 Lam).

10 Il est ainsi nécessaire d'utiliser conjointement une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac.

Le volume poreux élevé ( $> 0.90 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et l'augmentation du diamètre des pores mettent en évidence que les mésopores ne sont pas les seuls pores libérés par le procédé selon l'invention, mais que les micropores le sont également.

15 Enfin, les isothermes d'adsorption sont identiques, ce qui confirme que le procédé selon l'invention ne détruit pas la structure du matériau nanoporeux. Ceci a également été démontré par une analyse par Microscope Electronique à Transmission (JEOL JEM-100 CX II UHR) (résultats non illustrés).

#### 20 **EXEMPLE 10 : Analyse des groupements hydroxydes des matériaux nanoporeux de type SBA-15.**

Les matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C) (cf. exemple 4), ou par le procédé selon l'invention (SBA-15 L) (cf. exemple 7) ont été analysés afin de comparer le nombre de groupements hydroxydes résultants.

25 Le nombre de groupements hydroxydes à la surface des matériaux nanoporeux a été déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG), à partir de la perte massique au cours du chauffage. Cette analyse a été effectuée sur un dispositif TA Q 50. Les échantillons sont chauffés jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les résultats sont présentés à la figure 3.

Au vu des différentes courbes, le matériau lavé a une perte massique plus importante. La partie représentative de la condensation des silanols correspond à la partie de la courbe correspondant à des températures supérieures à 200°C environ. En effet, la partie de la courbe correspondant à des températures inférieures à 200°C concerne la perte de molécules d'eau autour du matériau nanoporeux puis dans le matériau nanoporeux. La condensation des silanols n'intervient qu'à des températures supérieures à 200°C. Dans le cas présent, la partie de courbe correspondant à des températures supérieures à 200°C environ montre que le procédé selon l'invention permet approximativement le doublement des groupements hydroxydes par rapport à un procédé basé sur la calcination.

10           **EXEMPLE 11 : Caractérisation des liaisons spécifiques détectées dans les matériaux nanoporeux de type MSU.**

Les matériaux nanoporeux de type MSU, préparés selon l'exemple 2, ont été analysés afin de détecter les liaisons spécifiques présentes. Les matériaux nanoporeux dont le tensioactif n'a pas été extrait (MSU NC) ou dont le tensioactif a été extrait par calcination (MSU C) (cf. exemple 4), ou par le procédé selon l'invention (MSU L) (cf. exemple 7) ont ainsi pu être comparés.

Les différentes bandes significatives de liaisons spécifiques, notamment les liaisons C-C, C-H, Si-O-Si, SiO-H ont été déterminées en utilisant par spectrométrie IRTF.

20           La figure 4 présente les spectres IRTF obtenus des matériaux nanoporeux de type MSU. Les résultats montrent que le lavage permet l'élimination du tensioactif mais les propriétés physico-chimiques du matériau nanoporeux obtenu après extraction par le procédé selon l'invention sont équivalentes à celles de la calcination, comme par exemple mis en évidence par les bandes similaires dans la région 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région correspond aux vibrations des liaisons O-H (présence de l'eau et des silanols).

25           **EXEMPLE 12 : Analyse des caractéristiques physicochimiques des matériaux nanoporeux de type MSU.**

30           Les matériaux nanoporeux de type MSU, préparés selon l'exemple 2, ont été analysés afin de déterminer leur surface spécifique, leur volume poreux et la taille de leurs pores. Les matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (MSU C) (cf. exemple 4), ou par le procédé selon l'invention (MSU L) (cf. exemple 7) ont été analysés afin de comparer leur surface spécifique, leur volume poreux et la taille de leurs pores.

35           La surface spécifique ( $A_s$ ), le volume poreux ( $V_p$ ) et la taille des pores ( $r_p$ ) des matériaux nanoporeux ont été déterminés par adsorption Volumétrique d'azote. L'adsorption volumétrique est

mesurée avec un dispositif Belsorp II Japan. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 373K à 10 Kpa pendant au moins 20h.

La surface spécifique est calculée à partir de la méthode de Brunnauer-Emmet-Teller (BET).

5 Le volume de pore total est estimé par la quantité maximale de diazote adsorbé à une pression relative de 0,98.

La distribution de la taille de pores est déterminée de l'isotherme de la branche d'adsorption en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

10 Les isothermes d'adsorption volumétrique d'azote, représentant le volume adsorbé en fonction de P/P0 (pression/pression de vapeur saturante), sont présentés à la figure 5. Les résultats obtenus concernant la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores des matériaux nanoporeux sont synthétisés dans le tableau 3.

Tableau 3

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre des pores (en nm)
MSU C	1001,10	0,7199	3,3
MSU L	751,24	0,5832	3,3

15 Les résultats obtenus par l'analyse par adsorption volumétrique vont dans le même sens que les résultats obtenus par spectrométrie IRTF (cf. exemple 11).

La surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par le procédé selon l'invention (MSU L) sont en moyenne équivalents à ceux du matériau nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination (SBA-15 C).

20 Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, les présents inventeurs pensent que cela peut être du au fait que les micropores ne semblent pas libérés lors de l'extraction de ce type de tensioactif.

**EXEMPLE 13 : Extraction du tensioactif de la solution de composés résiduels selon une variante n°1 du procédé selon l'invention.**

25

Suite à l'étape d'extraction du tensioactif du matériau nanoporeux effectué à l'exemple 7, la solution de lavage a été mise à sécher à température ambiante jusqu'à complète évaporation. Le résidu sec, d'environ 2g, a été dissout dans 250ml de solution de HNO<sub>3</sub> à 2% v/v pendant 20 minutes à forte agitation. La solution bleu claire a alors été transvasée dans une ampoule à décanter en ajoutant un

30 volume identique de dichlorométhane. Les phases ont été bien mélangées par agitation de l'ampoule initialement obturée en prenant soin de dégazer de temps en temps. Après quelques minutes de séparation de phase, l'agitation a été répétée quatre fois de suite, de même que le dégazage. La phase

organique a été récupérée. L'extraction par décantation a été répétée deux fois en introduisant à chaque fois 250ml de dichlorométhane et en procédant de la même manière.

La solution organique a ensuite été mise à sécher pendant 3h à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide à 40°C. Le tensioactif a alors été récupéré et analysé.

5

**EXEMPLE 14 : Extraction du tensioactif de la solution de composés résiduels selon une variante n°2 du procédé selon l'invention.**

10 Suite à l'étape d'extraction du tensioactif du matériau nanoporeux effectué à l'exemple 7, la solution de lavage d'environ 400 mL a été mise à sécher à température ambiante. Après 1/3 d'évaporation, un précipité de complexe cuivre/tensioactif était visible. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ont été ajoutées pour diminuer le pH à 4. Le mélange a alors été introduit dans une ampoule à décanter, et un volume identique, soit 250ml, de dichlorométhane a été ajouté. Après quelques minutes de séparation de phase, l'agitation a été répétée quatre fois de suite, de même  
15 que le dégazage. La phase organique a été récupérée. L'extraction par décantation a été répétée deux fois en introduisant à chaque fois 250ml de dichlorométhane et en procédant de la même manière.

Après évaporation et séchage sous vide, le tensioactif a été récupéré et analysé.

**EXEMPLE 15 : Caractérisation des tensioactifs extraits de matériaux nanoporeux.**

20

Le tensioactif de type Pluronic P123 a été extrait du matériau nanoporeux selon deux méthodes conformes à l'invention, telles que décrites à l'exemple 13 (« Pluronic R1 ») et à l'exemple 14 (« Pluronic R2 »), et a été comparé à un tensioactif Pluronic P123 commercial.

25

La caractérisation a été effectuée par RMN et par spectrométrie IRTF.

Concernant la spectrométrie IRTF, les différentes bandes significatives de liaisons spécifiques, notamment les liaisons C-C, C-H, Si-O-Si, SiO-H ont été déterminées en utilisant par spectrométrie IRTF.

30

La figure 6 présente les spectres IRTF obtenus pour le tensioactif extrait selon la technique n°1 (cf. exemple 13) en comparaison avec le tensioactif commercial.

La figure 7 présente les spectres IRTF obtenus pour le tensioactif extrait selon la technique n°2 (cf. exemple 14) en comparaison avec le tensioactif commercial.

35

La figure 8 présente le spectre RMN obtenu pour le tensioactif extrait selon la technique n°1 (cf. exemple 13), la figure 9 présente le spectre RMN obtenu pour le tensioactif extrait selon la

technique n°2 (cf. exemple 14), et la figure 10 présente le spectre RMN obtenu pour le tensioactif commercial.

Quelques différences mineures sont observées sur les spectres IRTF (figure 6), par exemple des pics vers  $970\text{cm}^{-1}$  (peut-être (C-O C-C)) et vers  $850\text{cm}^{-1}$ , absents pour le tensioactif extrait du matériau nanoporeux selon la technique n°1 selon l'invention et présents pour le tensioactif commercial, ou un pic vers  $1642\text{cm}^{-1}$  (peut-être du à  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{O-H})$  de  $\text{H}_2\text{O}$  résiduel) et un pic plus large vers  $850\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{=CH}_2)$ ) présents pour le tensioactif extrait du matériau nanoporeux selon la technique n°1 selon l'invention et absent pour le tensioactif commercial. Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, ces différences mineures peuvent être dues à une modification réversible de groupement alcool en alcène. Toutefois, les spectres RMN (figures 8 à 10) montrent que ces impuretés ou formes réduites sont très minoritaires. En effet, les intégrations entre les deux spectres, indiquant le nombre exact de proton du composé et ce, quelle que soit la concentration introduite, sont similaires.

Les figures 7 et 9 montrent que la technique n°2 conforme au procédé selon l'invention permet d'extraire de manière plus efficace le tensioactif de la solution de lavage.

En effet, le spectre IRTF du tensioactif extrait du matériau nanoporeux selon la technique n°2 correspond parfaitement à celui du Pluronic P123 commercial (cf. figure 7).

Les spectres RMN sont également similaires, les intégrations et les pics étant équivalents.

#### **EXEMPLE 16 : Caractérisation des liaisons spécifiques détectées dans les matériaux nanoporeux de différentes proportions d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane.**

Les matériaux nanoporeux de type  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  préparés selon l'exemple 3 en faisant varier les proportions de silice et de titane (orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et d'isopropoxyde de titane), et dont le tensioactif a été extrait selon le procédé de l'invention (cf. exemple 7) ou par calcination (cf. exemple 4), ont été analysés afin de détecter les liaisons spécifiques présentes.

Les différentes proportions d'oxyde de silicium/oxyde de titane (« Si/Ti ») ont été testées : 70/30, 50/50 et 30/70.

Les différentes bandes significatives de liaisons spécifiques, notamment les liaisons C-C, C-H, Si-O-Si, Si-O-H ont été déterminées par spectrométrie IRTF. La figure 11 présente les spectres IRTF obtenus.

Comme visible à la figure 11, le procédé selon l'invention permet également d'extraire de manière efficace le tensioactif de matériaux nanoporeux préparés avec de la silice mais également du titane.

De la même façon que pour les matériaux nanoporeux préparés à base de silice, comme par exemple préparés selon l'exemple 1 ou 2, le procédé d'extraction selon l'invention permet d'augmenter le nombre de groupements hydroxyde. En effet, les pics significatifs des liaisons hydroxydes ( $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ) sont à chaque fois plus élevés pour les matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait selon l'invention par rapport aux matériaux nanoporeux dont le tensioactif a été extrait par calcination, indiquant nécessairement plus d'eau présente dans ces matériaux nanoporeux.

Cette différence d'adsorbance est par ailleurs d'autant plus flagrante que le pourcentage de Titane augmente. En effet, quelques études [16][17] ont montré que l'ajout de  $\text{SiO}_2$  élève considérablement l'activité photocatalytique du matériau, puisque la surface spécifique disponible, la quantité d'eau adsorbée et le nombre de groupement hydroxyle y sont augmentés.

C'est également le cas pour le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'eau présente sur les matériaux nanoporeux.

Enfin, pour le matériau Si/Ti 30/70, il est observé que le procédé d'extraction par calcination n'a pas correctement éliminé le tensioactif du matériau nanoporeux, alors que le matériau nanoporeux comprenant les mêmes proportions d'oxyde de silicium et de titane, dont le tensioactif a été extrait par le procédé selon l'invention, ne contient plus du tout de tensioactif.

## REFERENCES

- [1] Kresge, C. T. ; Leonowicz, M. E. ; Roth, W. J. ; Vartuli, J. C. ; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **1992**, 359, 710 – 712.
- [2] Zhao, D. ; Feng, J. ; Huo, Q. ; Melosh, N. ; Fredrickson, G. H. ; Chmelka, B. F. ; Stucky, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous
- [3] Bérubé, F. ; Kaliaguine, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous Mesoporous Materials*, **2008**, 115, 469 – 479.
- [4] Bénamor, T. ; Michelin, L. ; Lebeau, B. ; Marichal, C. Flash induction calcination: A powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Materials*, **2012**, 147, 334 – 342.
- [5] Kruk, M. ; Jaroniec, M. ; Ko, H.C. ; Ryoo, R. *Chemistry Materials*, **2000**, 12, 1961.
- [6] Bae, Y K ; Han, O. H. Removal of copolymer template from SBA-15 studied by  $^1\text{H}$  MAS NMR. *Microporous Mesoporous Materials*, **2007**, 106, 304 – 307.
- [7] Grudzien, R. M. ; Grabicka, B. E. ; Jaroniec, M. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 5660.

- [8] Lai, T-L. ; Shu, Y-Y. ; Lin, Y-C. ; Chen, W-N. ; Wang, C-B. Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction. *Materials Letters*, **2009**, *63*, 1693 – 1695.
- [9] Pootawang, P. ; Saito, N. ; Takai, O. Solution plasma for template removal in mesoporous silica: pH and discharge time varying characteristics. *Thin Solid Films*, **2011**, *519*, 7030 – 7035.
- 5 [10] Pirez, C. ; Wilson, K. ; Lee, A. F. An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal. *Green Chemistry*, **2014**, (advance Article).
- [11] Brodie-Linder, N. ; Besse, R. ; Audonnet, F. ; LeCaer, S. ; Deschamps, J. ; Imperor-Clerc, M. ; Alba-Simionseco, C. The key to control CuII loading in silica based mesoporous materials.  
10 *Microporous and mesoporous materials*, **2010**, *132*, 518 – 525.
- [12] Brodie-Linder N, Dosseh G, Alba-Simonesco C, Audonnet F, Impéror-Clerc M, SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization?, *Materials Chemistry and Physics* *108* (2008) 73–81
- [13] Ying Wan, Dongyuan Zhao *Chem.Rev.* (2007) *107* (7) 2821-2860
- 15 [14] Bagshaw, S. A. ; Bruce, I. J. Rapid calcination of high quality mesostructured MCM-41, MSU-X, and SBA-15 silicate materials: A step towards continuous processing? *Microporous Mesoporous Materials*, 2008, *109*, 199 – 209
- [15] Zhao, D. ; Huo, Q. ; Feng, J. ; Chmelka, F. ; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable,  
20 Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, *120*, 6024 – 6036
- [16] Liu, Z. F. ; Tabora, J. ; Davis, R. J. Relationship between microstructure and surface acidity of Ti-Si Mixed-Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1994, *149*, 117 – 126
- [17] Mahyar, A. ; Behnajady, M. A. ; Modirshahla, N. Characterization and photocatalytic activity of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Indian Journal of Chemistry*, 2010,  
25 49A, 1593 – 1600.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé d'extraction d'un tensioactif d'un matériau nanoporeux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
  - 5 a) Préparation d'un matériau nanoporeux métallisé par traitement d'un matériau nanoporeux comprenant un tensioactif avec une solution aqueuse de sel métallique bivalent et une solution aqueuse d'ammoniac,
  - b) Récupération du matériau nanoporeux métallisé d'une part et d'une solution de lavage d'autre part,
  - 10 c) Traitement du matériau nanoporeux métallisé avec un acide minéral pour enlever le métal de celui-ci,
  - d) Récupération d'un matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif d'une part et d'une solution résiduelle d'autre part.
  
- 15 2. Procédé d'extraction selon la revendication 1, ledit tensioactif étant un tensioactif non-ionique.
  
3. Procédé d'extraction selon la revendication 1 ou 2, ledit tensioactif étant un tensioactif de la famille des polyéthylèneglycols, notamment choisi parmi les éthers alkyle de polyoxyéthylène glycol, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou  
20 totalement fluoré, les éthers alcényle de polyoxyéthylène glycol, les éthers alkyle de polyoxypropylène glycol, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, les éthers alcényle de polyoxypropylène glycol, les éthers octylphénol de polyoxyéthylène glycol, les éthers alkylphénol de polyoxyéthylène glycol, les  
25 copolymères à blocs du type  $(EO)_x(RO)_y(EO)_z$  avec x compris entre 5 et 106, y compris entre 33 et 70, z compris entre 5 et 106, et R étant alkyle ou alcényle, ledit groupement alkyle étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, tels que les poloxamères.
  
4. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit  
30 tensioactif répond à la formule  $R-(EO)_{1-25}-OH$ , où R est un groupe alkyle en  $C_8-C_{26}$ , ledit groupement alkyle en  $C_8-C_{26}$  étant éventuellement partiellement ou totalement fluoré, ou alcényle en  $C_8-C_{28}$ , et EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule  $CH_2CH_2O$ .
  
5. Procédé d'extraction selon la revendication 4, dans lequel ledit tensioactif est un éther de  
35 polyoxyéthylène glycol et d'oléyl, de préférence un éther de polyoxyéthylène(10) oléyl répondant à la formule  $C_{18}H_{35}-(EO)_{10}OH$  où EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule  $CH_2CH_2O$ .

6. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit tensioactif répond à la formule  $(EO)_{5-106}(PO)_{33-70}(EO)_{5-106}$ , où EO est une unité de répétition oxyéthylène de formule  $CH_2CH_2O$  et PO est une unité de répétition oxypropylène de formule  $CH(CH_3)CH_2O$ .  
5
7. Procédé d'extraction selon la revendication 6, dans lequel ledit tensioactif a la formule  $(EO)_{20}-(PO)_{70}-(EO)_{20}$ .
8. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le sel métallique bivalent est choisi parmi le nitrate de cuivre (II) et le nitrate de nickel (II), et est de préférence le nitrate de cuivre (II).  
10
9. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le traitement de l'étape a) est effectué pendant une durée comprise entre environ 5 et 20 minutes, de préférence entre environ 10 et 20 minutes, de préférence pendant une durée d'environ 10 minutes.  
15
10. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le traitement de l'étape c) est effectué pendant une durée comprise entre environ 5 et 30 minutes, de préférence entre environ 10 et 25 minutes, de préférence pendant une durée d'environ 20 minutes.  
20
11. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le traitement de l'étape a) et/ou le traitement de l'étape c) est effectué à une température comprise entre environ 15°C et 30°C.  
25
12. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre une étape de rinçage et/ou de séchage dudit matériau nanoporeux métallisé récupéré à l'étape b) dudit procédé et/ou une étape de rinçage et/ou de séchage dudit matériau nanoporeux exempt de métal et de tensioactif récupéré à l'étape d) dudit procédé.  
30
13. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant une étape supplémentaire d'extraction du tensioactif de ladite solution de lavage et/ou de ladite solution résiduelle, de préférence par décantation.  
35
14. Matériau nanoporeux susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Matériau nanoporeux susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 6 ou 7, de préférence selon la revendication 7.

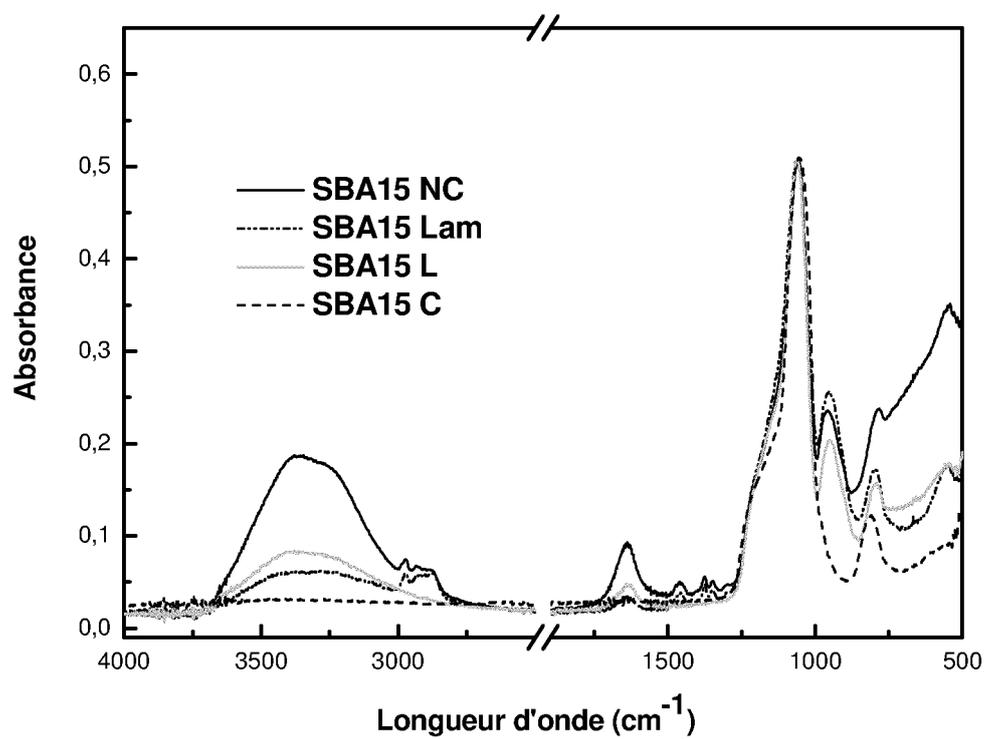


Figure 1

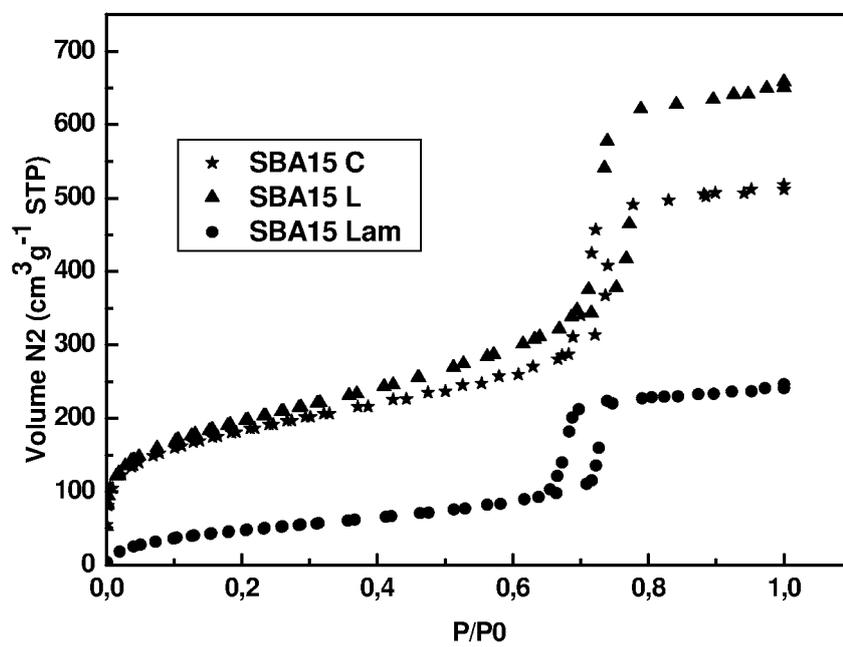


Figure 2

### Analyse Thermogravimétrique

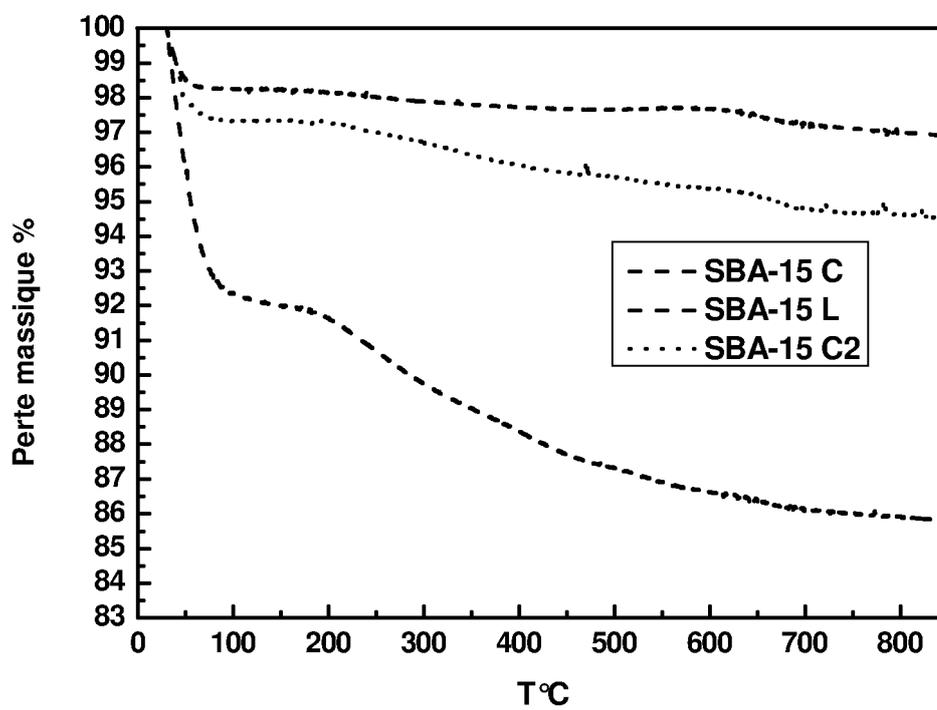


Figure 3

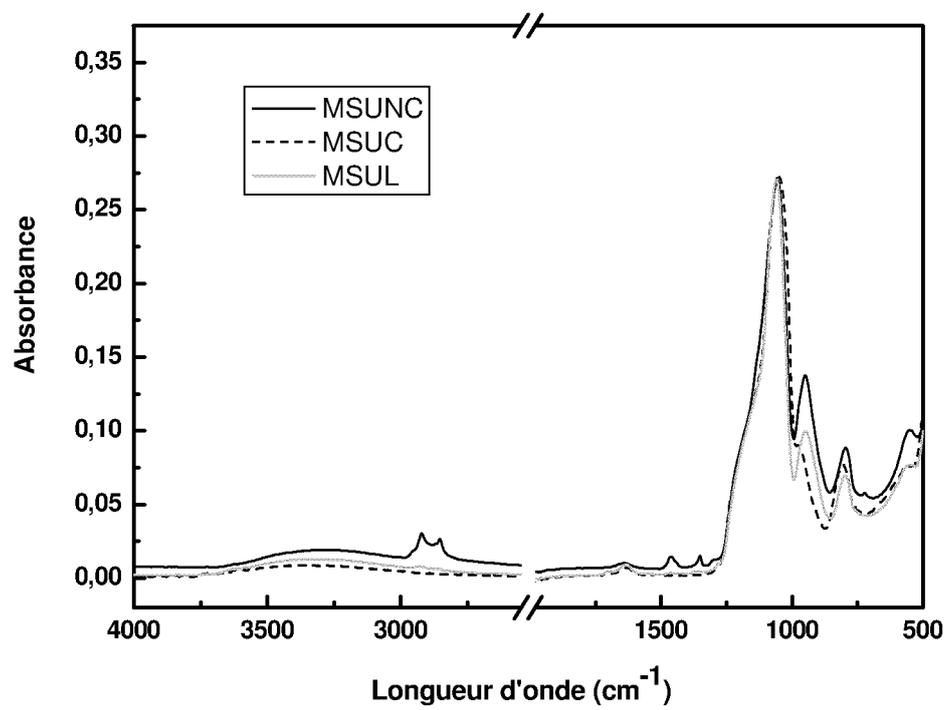


Figure 4

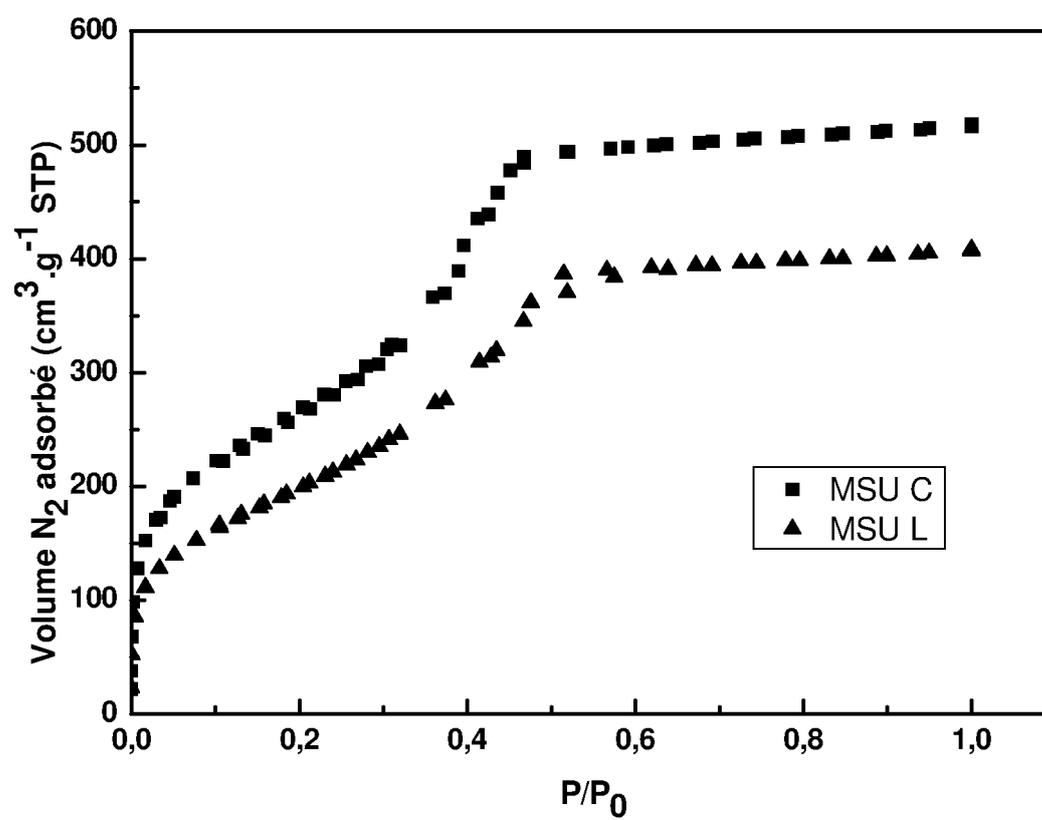


Figure 5

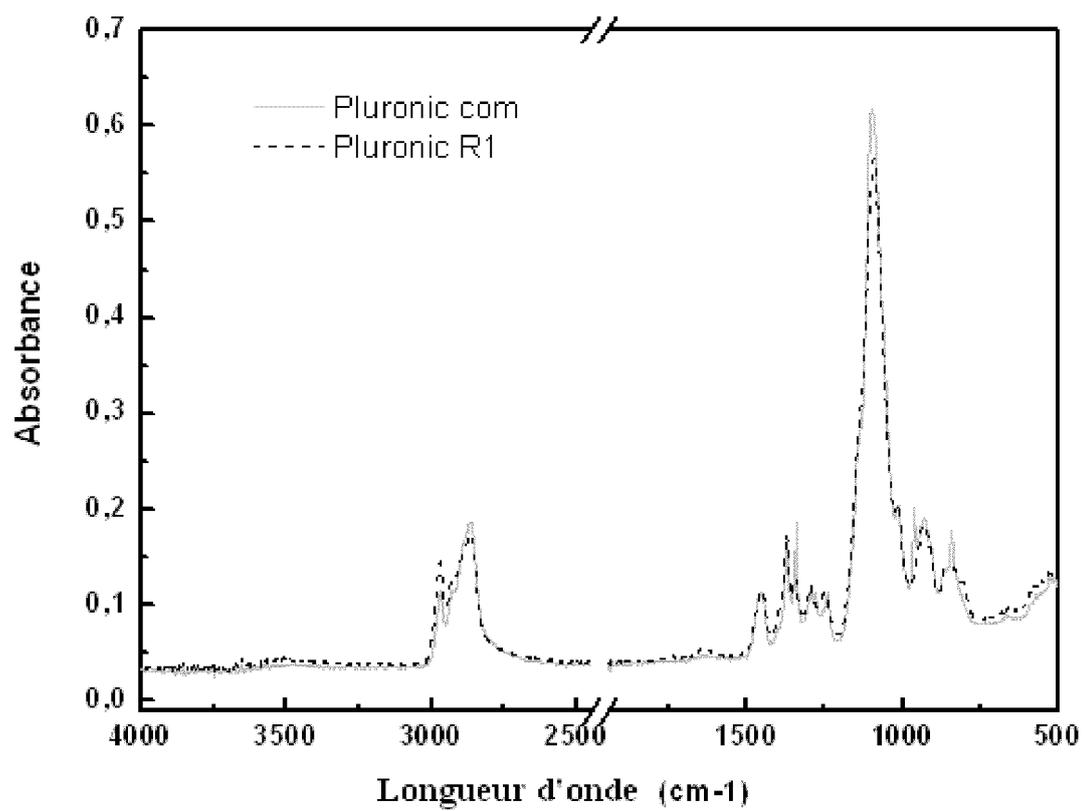


Figure 6

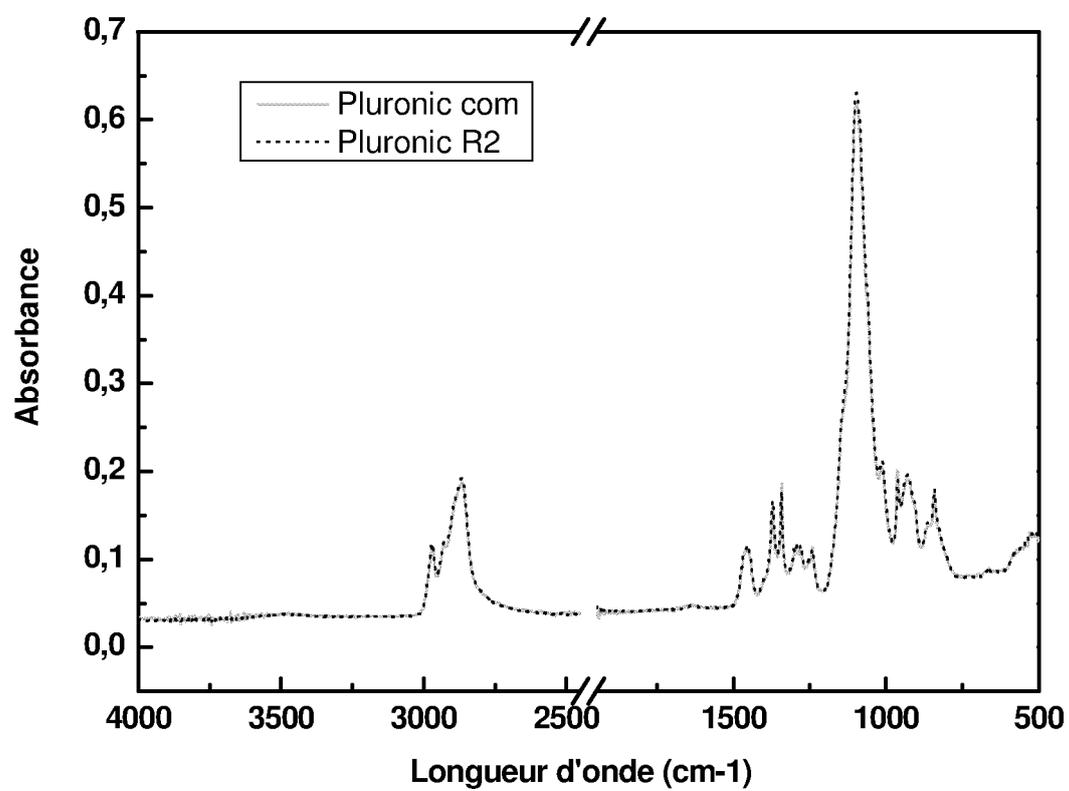


Figure 7

8/11

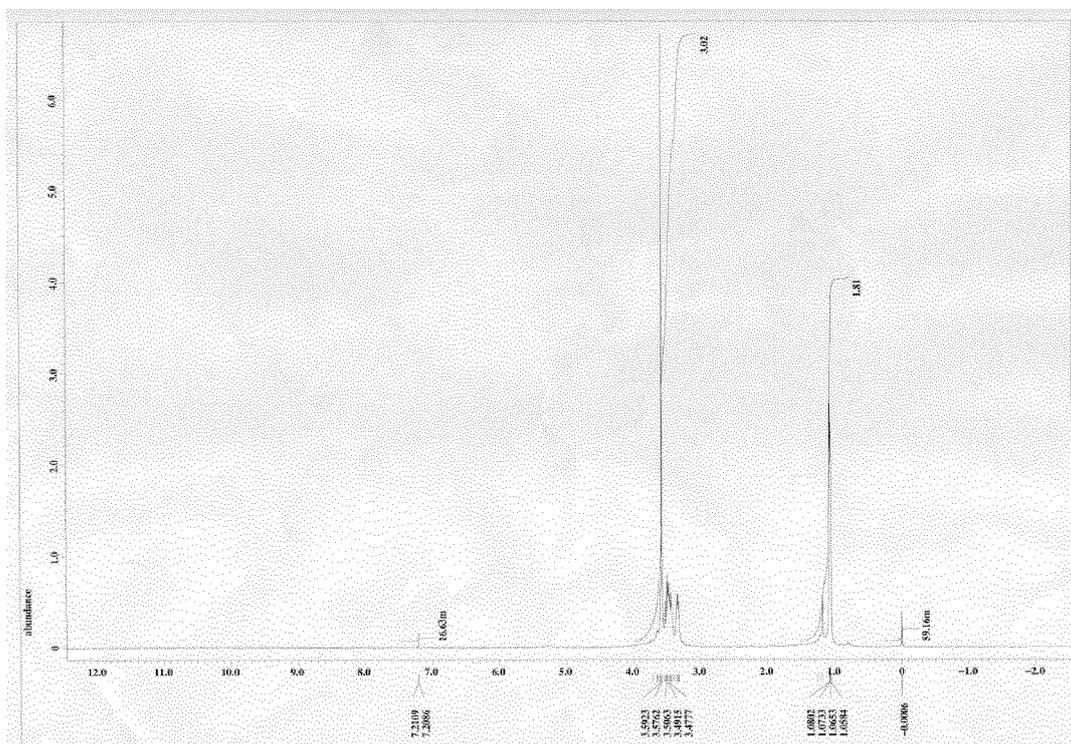


Figure 8

9/11

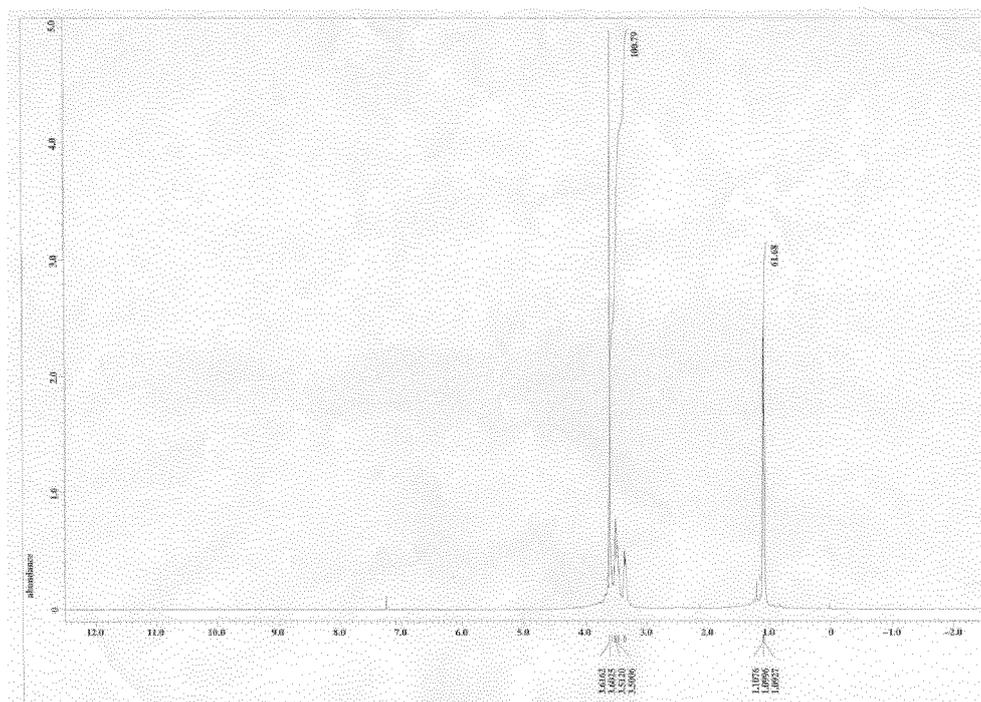


Figure 9

10/11

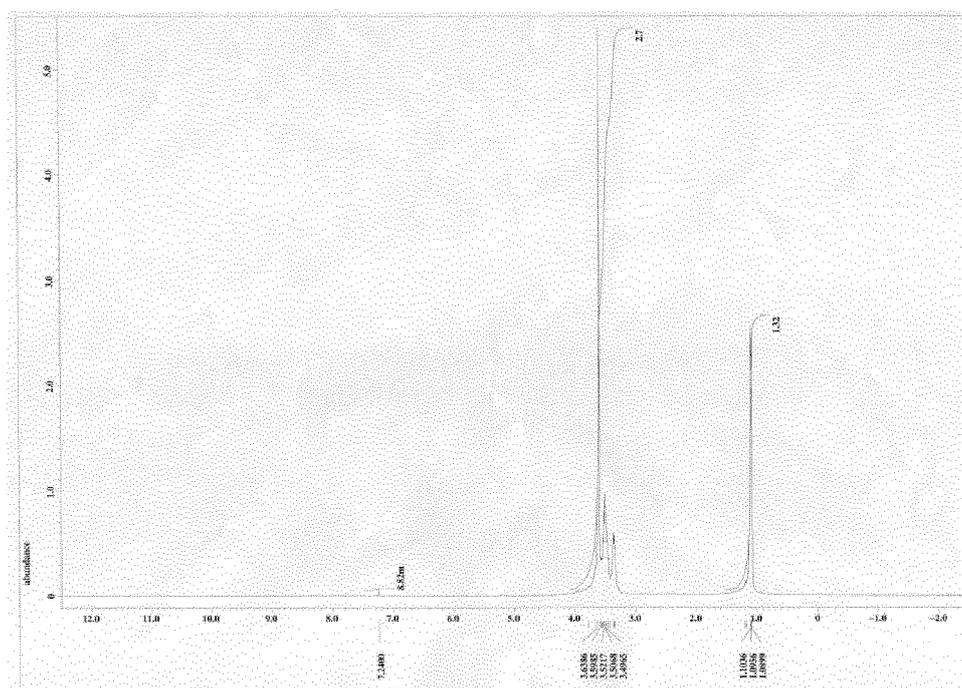


Figure 10

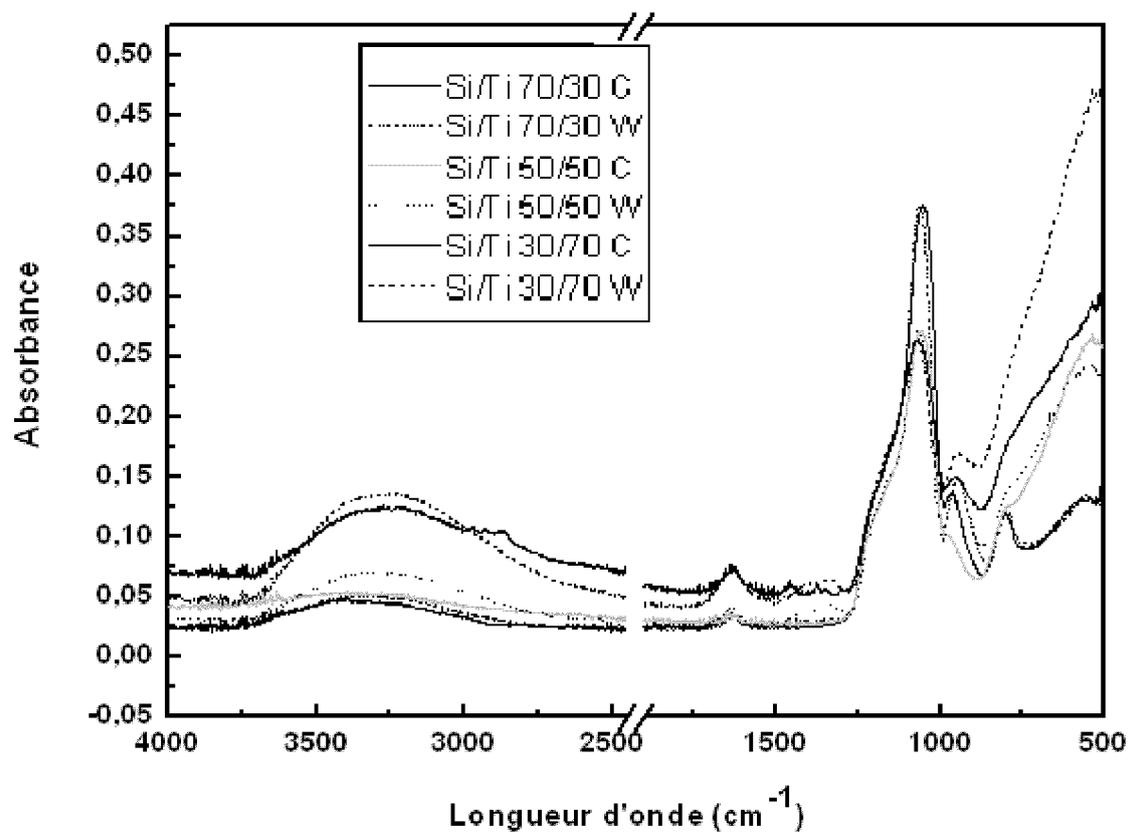


Figure 11



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 797889  
FR 1455614

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 8 425 981 B1 (FAN HONGYOU [US] ET AL) 23 avril 2013 (2013-04-23)	15	B01D11/02
A	* colonne 1, ligne 37 - ligne 59 * -----	1-14	
X	WO 2008/050113 A1 (NANOTECHTURE LTD [GB]; GORDON-SMITH TOBIAS [GB]; AMOS KATHERINE [GB]; N) 2 mai 2008 (2008-05-02) * exemple 1 * -----	15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 février 2015		Arrojo, Sergio	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1455614 FA 797889**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-02-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 8425981	B1	23-04-2013	AUCUN	
-----				
WO 2008050113	A1	02-05-2008	CA 2686401 A1	02-05-2008
			TW 200835026 A	16-08-2008
			WO 2008050113 A1	02-05-2008
-----				