

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عين تموشنت
Université d'Ain Temouchent
Institut de science
Département de Chimie



Mémoire de de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master LMD

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Thème

*Dépollution des eaux par des matériaux
mésostructurés*

Présenté Par :

Mr SEYNI GANDA Mahamadou

Mr BOUTALEB Smail

Devant le jury composé de :

Mme ElBerrichi Amina M.C.A U.B.B.A.T Présidente

Mme Chaker Hanane M.C.A U.B.B.A.T Examinatrice

Mme Azzi Hadjer M.C.A U.B.B.A.T Encadrante

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENT

Tout d'abord nous tenons à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience de mener à bien notre travail.

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de chimie de l'Université de Ain Temouchent, sous la direction de **Monsieur BELARBI LAHCEN** et au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen sous la direction de **Mr ABRAHAM-CHOUKCHOU NOURREDINE**.

Nous aimerons dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Nos remerciements les plus sincères à notre encadreur **Mme AZZI HAJER** pour son effort, la témoigner également notre gratitude pour sa patience et son soutien qui ont permis à notre travail d'aboutir et voir le jour.

Nous remercions sincèrement :

Mme EL BERRICHI AMINA: Maître de Conférences à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur d'accepter de présider le jury

Mme CHAKER HANANE : Maître de Conférences au Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur qu'elle nous fasse en acceptant d'examiner ce travaille.

Nous remercions sincèrement les ingénieurs du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique : **Mme MOKRI FATIMA ; Mme MILOUDI SUMEYA et Mr NRGADI SOUFIANE.**

Ensuite un grand merci à **KENZA DRISSI** doctorante, pour son aide et soutien

Puis, nos remerciements vont aux membres du jury qui accorderont leurs temps pour l'évaluation de notre projet de fin d'étude.

Enfin, nos sincères remerciement à l'ensemble des enseignants de l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent en générale et ceux du département de la chimie en particule.

DEDICACE

Nous dédions ce travail à :

Nos parents pour leurs courages, éducations et les conseils prodigues ; pour le soutien moral et l'ensemble des sacrifices consentis à notre réussite ;

Nos frères et sœurs pour leurs accompagnements, encouragements perpétuels, le soutien moral, et la joie qu'ils nous apportent ;

Toute la communauté des étudiants étrangers et les camarades du département de la chimie pour leurs accompagnements ;

Tous nos enseignants qui ont contribué à notre formation durant notre cursus.

SOMMAIRE

Introduction générale		01
Chapitre-I : Recherche bibliographique		
I-1	Introduction	03
I-2	Pollution	03
I-2-1	Définition de la pollution des eaux	03
I-2-2	Les différents polluants des eaux	04
I-2-3	Pollution de l'eau par les métaux lourds	04
I-3	Généralités sur les métaux lourds	05
I-3-1	Différentes sources des métaux lourds	05
I-3-2	Toxicité des métaux lourds	06
I-4	Elimination des métaux lourds	07
I-5	Phénomène d'adsorption	08
I-5-1	Définition de l'adsorption	08
I-5-2	Les Types d'adsorption	09
I-5-3	Description du mécanisme d'adsorption	10
I-5-4	Principaux facteurs influençant l'adsorption	11
I-6	Isothermes d'adsorption	12
I-6-1	Modélisation des isothermes d'adsorption	14
I-6-1-1	Modèle de Langmuir	14
I-6-1-2	Modèle d'adsorption de Freundlich	16
I-6-1-3	Modèle de Temkin	18
I-6-1-4	Modèle B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)	18
I-7	Cinétique de l'adsorption	20
I-7-1	Modélisations des cinétiques d'adsorption	20
I-7-1-1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	20
I-7-1-2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	21
I-8	Matériaux mésoporeux	22
I-9	Matériaux mésoporeux fonctionnalisés	23
I.10	Conclusion	26
	Références bibliographiques	
Chapitre -II : Partie expérimentale		
I-1	Produits et matériaux utilisés	27
I-1-1	Produits utilisé	27
I-1-2	Matériels et verreries utilisés	27
II-2	Les modes opératoires	27
II-2-1	Préparation de matériaux mésoporeux SBA-15	27
II-2-2	Fonctionnalisation du SBA-15	28
II-2-3	Préparation de matériaux mésoporeux KIT-6	28
II-2-4	Préparation de l'oxyde de cobalt	28
II-3	Caractérisation des catalyseurs préparés	29
II-3-1	Diffraction des Rayons X (DRX)	29
II-3-2	Mesure de surface spécifique et volumes poreux par la méthode de BET	30
II-3-3	Spectroscopie d'Absorption Atomique	33

II-4	Adsorption mode opératoire	35
	Références	
	Chapitre -III : Résultats et discussion	
III-1	Introduction	36
III-2	Résultats	36
III-2-1	Analyse structurale par diffraction de rayons X	36
III-2-2	Etude par adsorption d'azote des matériaux synthétisés	38
III-3	Adsorption	39
III-3-1	Résultats	40
III-4	Conclusion	43
	Références	
	Conclusion général	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Les différents polluants des eaux.....	4
Tableau I-2: Classification périodique des éléments.....	5
Tableau I-3: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	6
Tableau I-4: Effets de certains métaux lourds sur la santé.....	7
Tableau I-5: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	10
Tableau I-6: Exemple de famille des matériaux mésoporeux.....	22
Tableau II-1: Caractéristiques des différents produits chimiques.....	27
Tableau II-2: Paramètres de mesure d'absorption atomique d'ion métallique (Pb).....	35
Tableau III-1: Caractéristiques texturales des matériaux synthétisés.....	36
Tableau III-2: Quantités (q_{ads}) et pourcentage à l'équilibre de l'ion métallique par les différents adsorbants	41

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	8
Figure I-2: Schéma général sur le phénomène d'adsorption.....	9
Figure I-3: Schéma de l'adsorption physique.....	10
Figure I-4: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	11
Figure I-5: Classification des isothermes d'adsorption.....	13
Figure I-6: : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir.....	16
Figure I-7: Linéarisation des résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich.....	18
Figure I-8: Modèle d'adsorption en multicouches.....	19
Figure I-9: Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via le greffage post-synthétique.....	24
Figure I-10: Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via la Co-condensation.....	25
Figure II-1: Synthèse de SBA-15 calciné.....	28
Figure II-2 : Principe de la loi de Bragg.....	30
Figure II-3 : Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption.....	31
Figure II-4 : Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C.....	31
Figure II-5 : Appareil micromeritics NOVA 1000°.....	33
Figure II-6 : Photo d'un Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300...	34
Figure II-7 : Courbe d'étalonnage d'ion Pb (II).....	35
Figure III-1 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15, SBA-15-F, KIT et KIT-F	37
Figure III-2 : Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde de cobalt.....	37
Figure III-3 : Isotherme d'adsorption-désorption des matériaux synthétisés.....	38
Figure III-4 : Quantité d'adsorption en fonction du temps.....	40
Figure III-5 : Quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbants.....	41
Figure III.6 : Quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'ion métallique.....	42

ABREVIATIONS

SBA: Santa Barbara Amorphous

Co₃O₄: Cobalt

Hg: Mercure

Cd: Cadmium

Pb: Plomb

Al: Aluminium

As: Arsenic

PCB : polychlorobiphényles

Ni : Nickel

Mn : Manganèse

Cu : Cuivre

Cr : Chrome

Hg²⁺ : Ion Mercurique

Pb²⁺ : Ion Plomb

Cd²⁺ : Ion Cadmium

Cr³⁺ : Ion Chrome

Zn²⁺ : Ion Zink

Ni²⁺ : Ion Nickel

OMS : Organisation mondiale de la santé

OH⁻ : Ion hydroxyde

Cl⁻ : Ion chlorure

SO₄²⁻ : Ion sulfure

CO₃²⁻ : Ion carbonate

PH : Potentiel hydrogène

Q_e : Quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

C₀ : Concentration initiale.

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (nmol.l⁻¹ ou mg.l⁻¹).

v : Volume

m : Masse

L : Litre

g : Gramme

BET : Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.

Q_{max} : Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide.

b : Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption.

R_L : Facteur de Séparation.

K_F : Constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg.g⁻¹).

1/n : Constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme.

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

Q_m : Capacité maximale théorique exprimée en (mg.g⁻¹).

K₀ : Constante d'équilibre.

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche.

P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

E₁ et E_L : Energie d'adsorption de la première couche et Energie de condensation de l'adsorbant

h : Vitesse de sorption initiale exprimée en mg.g⁻¹.min⁻¹

P123 : (Poly oxyde d'éthylène)₂₀ (Poly oxyde de propylène)₇₀ (Poly oxyde d'éthylène)₂₀

TMOS : Tetramethylorthosilicate

TEOS : L'orthosilicate de tétraéthyle

HCl : Acide chlorhydrique

C₃H₆O : Acétone

C₂H₅OH : Éthanol

H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ : 3-Aminopropyl triméthoxysilane

IRTF : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

DRX : Diffraction des Rayons X

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

BET : Brunauer, Emmett, Teller

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident

nm : Nanomètre, est une unité de longueur du Système international. C'est un sous-multiple du mètre.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

N_A : Nombre d'Avogadro.

S : Surface spécifique.

S' : Surface occupée par une molécule de gaz

BJH : Barret, Joyner, Halenda.

d : Diamètre moyen

IR : Infrarouge

I₀ : Intensité de la radiation incidente

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique

L : Longueur du chemin optique

Ppm : La partie par million

A : Absorbance.

SMO : silices mésoporeuses organisées

FSM : Folder Sheet Materials

M41S ou MCM : Mobil Crystalline Material

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

MSU : Michigan State University

KIT : Korean Institute of Technology

FDU : Fudan Université

Introduction

Générale

Introduction générale

En raison de l'augmentation récente de la demande de ressources en métaux lourds, les ions de ces métaux rejetés dans l'environnement par les industries chimiques à savoir ; peintures et de revêtements, ainsi que l'exploitation minière, la métallurgie d'extraction et d'autres industries, sont en augmentation [1].

La toxicité et la non-biodégradabilité des ions de métaux lourds sont dangereuses pour la santé humaine et entraînent de graves problèmes environnementaux [2]. Remarquablement, les ions plomb Pb (II) sont considérés comme l'un des ions de métaux lourds les plus toxiques, car Pb (II) peut se complexer dans le corps avec de nombreux groupes fonctionnels de protéines et d'enzymes, et ainsi perturber les fonctions physiologiques du corps [3, 4]. En raison des effets négatifs de ces ions, les chercheurs se sont fortement concentrés sur l'élimination sélective du Pb (II) des sources d'eau. Au fil des décennies, divers procédés de traitement, notamment la filtration membranaire, la précipitation chimique, l'électrocoagulation, l'adsorption et l'échange d'ions, ont été développés pour décontaminer les ressources aquatiques en éliminant les ions de métaux lourds [5]. Parmi ces méthodes de traitement, l'adsorption est considérée comme la plus prometteuse en termes de faisabilité, de capacité de régénération, de faible coût et d'efficacité d'élimination élevée [6].

Il y a un grand intérêt pour la préparation et application de matériaux nanométriques [7, 8].

Jusqu'à présent, une variété de nanomatériaux fonctionnels, y compris le chitosane [9], les charpentes métallo-organiques [10, 11], la nano-silice [12] et les nanocomposites à base de carbone [13] ont été utilisés pour la sorption efficace du Pb. (II), en raison de la surface spécifique élevée, et les performances d'élimination des ions peuvent être considérablement améliorées. La silice mésoporeuse, qui est préparée en utilisant la chimie sol-gel [14], intéresse particulièrement les chercheurs dans ce domaine et a été étudiée en tant que plate-forme polyvalente pour l'administration de médicaments/gènes [15], l'adsorption [16, 17] et la catalyse [18]. La silice mésoporeuse présente de nombreux avantages pour les applications d'adsorption en raison de sa taille de pores réglable, de sa bonne stabilité et de sa grande surface spécifique.

De plus, compte tenu de la grande quantité de groupes silanol à la surface de la silice, le matériau peut être facilement modifié avec les groupes fonctionnels via un traitement au silane [19, 20].

Les performances d'adsorption de la silice mésoporeuse peuvent être améliorées en utilisant des fonctionnalités de complexation pour modifier le squelette de silice afin d'adsorber les ions de métaux lourds.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail, où nous avons synthétisé deux matériaux silicaté mésoporeuse à savoir SAB-15 et KIT, et fonctionnalisées par la suite par (3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) utilisé comme organosilane pour créer des fonctions amines (NH_2) à la surface, nous avons

aussi synthétisé un oxyde mésoporeux ; l'oxyde de cobalt. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et adsorption/désorption d'azote. La capacité d'adsorption des matériaux synthétisés était étudiée dans l'adsorption d'un métal lourd, le Pb.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

Le **chapitre 1** donne des généralités sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination et en particulier le plomb. On présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.

Le **chapitre 2** décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et les modes opératoires adoptés pour préparer les matériaux mésoporeux et décrit la caractérisation des matériaux mésoporeux synthétisés

Le **chapitre 3** concerne l'étude des caractéristiques texturales et structurales des matériaux synthétisés et la mise en œuvre de ces matériaux dans l'adsorption des métaux lourds.

Références bibliographiques

- [1] S. J. Hawkes, "What is a heavy metal?," *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 11, p. 1374, 1997.
- [2] W. Peng, H. Li, Y. Liu, and S. Song, "A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 230, pp. 496-504, 2017.
- [3] U. Zulfiqar *et al.*, "Lead toxicity in plants: Impacts and remediation," *Journal of environmental management*, vol. 250, p. 109557, 2019.
- [4] M. Ahamed and M. K. J. Siddiqui, "Environmental lead toxicity and nutritional factors," *Clinical Nutrition*, vol. 26, no. 4, pp. 400-408, 2007.
- [5] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review," *Journal of environmental management*, vol. 92, no. 3, pp. 407-418, 2011.
- [6] S. Wadhawan, A. Jain, J. Nayyar, and S. K. Mehta, "Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, p. 101038, 2020.
- [7] Y. Wu *et al.*, "Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review," *Environmental pollution*, vol. 246, pp. 608-620, 2019.
- [8] B. Unnikrishnan, C.-W. Lien, H.-W. Chu, and C.-C. Huang, "A review on metal nanozyme-based sensing of heavy metal ions: Challenges and future perspectives," *Journal of Hazardous Materials*, p. 123397, 2020.
- [9] E. Vunain, A. Mishra, and B. Mamba, "Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review," *International journal of biological macromolecules*, vol. 86, pp. 570-586, 2016.
- [10] S.-W. Lv, J.-M. Liu, C.-Y. Li, N. Zhao, Z.-H. Wang, and S. Wang, "A novel and universal metal-organic frameworks sensing platform for selective detection and efficient removal of heavy metal ions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, p. 122111, 2019.
- [11] E. Binaeian, S. Maleki, N. Motaghedi, and M. Arjmandi, "Study on the performance of Cd²⁺ sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): optimization of the process by RSM technique," *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 15, pp. 2713-2728, 2020.
- [12] M. E. Mahmoud, N. A. Fekry, and M. M. El-Latif, "Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 679-691, 2016.
- [13] W. Zhang, X. Shi, Y. Zhang, W. Gu, B. Li, and Y. Xian, "Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 5, pp. 1745-1753, 2013.
- [14] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 9, pp. 3862-3875, 2013.
- [15] Y. Zhang, C. Y. Ang, M. Li, S. Y. Tan, Q. Qu, and Y. Zhao, "Polymeric prodrug grafted hollow mesoporous silica nanoparticles encapsulating near-infrared absorbing dye for potent combined photothermal-chemotherapy," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 6869-6879, 2016.
- [16] E. Binaeian and A. Heydarinasab, "Adsorption of BSA onto hexagonal mesoporous silicate loaded by APTES and tannin: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1664-1675, 2018.
- [17] E. Binaeian, M. Mottaghizad, A. H. Kargary, and S. B. Zadvarzi, "Bovine serum albumin adsorption by Bi-functionalized HMS, nitrilotriacetic acid-amine modified hexagonal mesoporous silicate," *Solid State Sciences*, vol. 103, p. 106194, 2020.
- [18] E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M. J. Chaichi, and H.-a. Tayebi, "Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 1047-1055, 2016.
- [19] Y. Zhang *et al.*, "Polymer-coated hollow mesoporous silica nanoparticles for triple-responsive drug delivery," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 18179-18187, 2015.
- [20] E. Binaeian, A. Esfandyari, P. Valipour, A. Hoseinpour Kargary, and S. Afrashteh, "Cadmium cation uptake through amine and acid post-functionalized Santa Barbara Amorphous materials; comprehensive adsorption studies," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 40, no. 3, p. e13548, 2021.

Chapitre I :

Rappel Bibliographique

I-1 Introduction

Une grande variété de produits chimiques toxiques, inorganiques et organiques sont rejetés dans l'environnement sous forme de déchets industriels, causant une grave pollution de l'eau, de l'air et du sol. Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées provenant de l'industrie chimique ; de la peinture et du revêtement, des mines, de la métallurgie extractive, du nucléaire et d'autres industries. La toxicité des métaux lourds est bien connue, l'absorption de ces substances toxiques, associés à des maladies graves et même à la mort dans certains cas d'exposition chronique.

L'un des remèdes potentiels à ce problème est l'utilisation de la technologie d'adsorption. Le charbon actif et un certain nombre d'adsorbants bon marché tels que les résidus agricoles et la tourbe ont été utilisés pour l'élimination des cations des métaux lourds.

Cependant, ces adsorbants présentent des inconvénients majeurs qui sont leurs faibles capacités d'adsorption et leurs interactions relativement faibles avec les cations métalliques.

Pour surmonter cet inconvénient, de nombreux chercheurs ont développé des adsorbants fonctionnalisés tels que des argiles organiques et des matériaux mésoporeux modifiés en surface. Dans le cas des argiles naturelles, des composés d'ammonium quaternaire et / ou des thiols ont été utilisés pour modifier des argiles telles que la smectite et la montmorillonite quant aux silices mésoporeuses telles que MCM-14, HMS, SBA-11 et SBA-15 ont été fonctionnalisées par divers groupes pour offrir des matériaux capables d'interagir fortement avec les cations métalliques, en particulier le mercure et le plomb.

I-2 Pollution

La pollution est définie comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, à travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes, ces modifications pouvant affecter l'homme directement ou indirectement à travers les ressources agricoles en eau et autre produits biologique.

I-2-1 Définition de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. Ces eaux sont considérées comme polluées et doivent être traitées [21] car elles peuvent causer :

- Une diminution de la concentration en oxygène dissous.
- La présence de produits toxiques.
- Une modification physique du milieu récepteur.
- La présence de bactéries ou virus dangereux.

I-2-2 Les différents polluants des eaux

TYPES DE POLLUTION	NATURE	SOURCES
<u>Physique</u> Pollution thermique Pollution radioactive	Rejets d'eau chaude Radio-isotopes	Centrales thermiques Installations nucléaires
<u>Matière organique</u>	Glucides, lipides, protides Ammoniac, nitrates	Effluents domestiques, agricoles... Élevages et piscicultures
<u>Chimique</u> Fertilisants métaux et métalloïdes pesticides organochlorés composés de synthèse détergents hydrocarbures	nitrates, phosphates Hg, Cd, Pb, Al, As... insecticides, herbicides... PCB, solvants nombreuses molécules agents tensio-actifs pétrole et dérivés	agriculture, lessives industries, agriculture, pluies acides agriculture, industries industries industries effluents domestiques industrie pétrolière, transports
<u>Microbiologique</u>	bactéries, virus, champignons	effluents urbains et d'élevage

Tableau I.1 : Les différents polluants des eaux [22]

I-2-3 Pollution de l'eau par les métaux lourds

La pollution de l'eau par les métaux lourds crée souvent de graves problèmes pour l'homme et l'environnement, c'est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques.

L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces.

I-3 Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme : tout métal ayant une densité supérieure à 5, tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11), tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques.


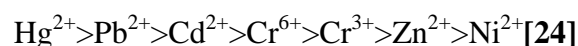
Bloc S												Bloc p					
H		 Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tableau I.2 : Classification périodique des éléments.

Les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le manganèse (Mn).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certains de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique biodisponible, devenir toxique[23]. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit :



Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.

I-3-1 Différentes sources des métaux lourds

a- Sources naturelles

- Activité volcanique.
- Altération des continents.
- Incendies de forêts.

b- Sources industrielles

Tableau I.3 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [25]

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I-3-2 Toxicité des métaux lourds

a- Effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont également un impact sur l'environnement comme :

- ❖ Le risque de bioaccumulation des métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques est lié à la contamination de la faune qui entraîne des problèmes de santé.
- ❖ Les sols arables chargés en métaux peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'OMS.

b- Effets sur la santé

- ❖ Chez l'être humain, les métaux lourds peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires.
- ❖ Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes.
- ❖ Une exposition à de fortes doses de métaux lourds peut entraîner de nombreuses pathologies sévères comme : la sclérose en plaque, l'Alzheimer et Parkinson.

- ❖ Ils pourraient même jouer un rôle dans le déclenchement de troubles psychologiques et neurologiques comme l'autisme.

Tableau I.4 : Effets de certains métaux lourds sur la santé[26]

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> • Cancérogène et affecte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) • Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • Potentiel toxique élevé. • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose; Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérogènes.
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> • Les Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme. • Trouble dermatologique, anémie. • Les composés avec du chrome (VI) responsable d'eczéma ; Cr (VI) cancérogène (groupe A1 : cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> • Effet irritant par inhalation, allergie par contact • Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> • Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses. • Cerveau et rein touchés. • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> • Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour les personnes sensibles. • Les composés du nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez et les poumons
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • Entraîne l'anémie à forte dose. • Perturbe le système nerveux et les reins. • Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)

I-4 Elimination des métaux lourds

Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

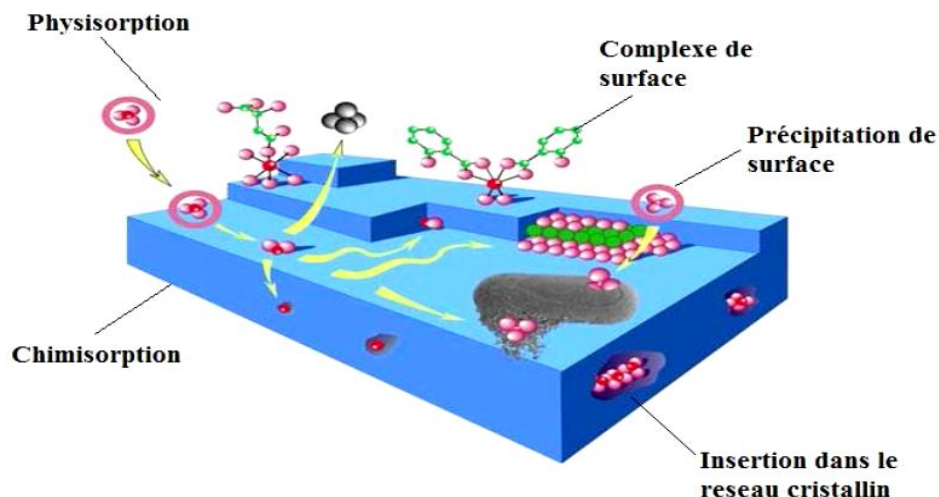


Figure I.1 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide[27]

Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). L'adsorption est une technique très intéressante, pour cela, nous donnons un bref rappel sur ce processus.

I-5 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un traitement très efficace et important dans le domaine de l'environnement où on emploie les propriétés des argiles ou des matériaux poreux dans le piégeage des polluants minéraux ou organiques tels que les métaux lourds et les colorants.

I-5-1 Définition de l'adsorption

C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures[28].

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est appelé la désorption.

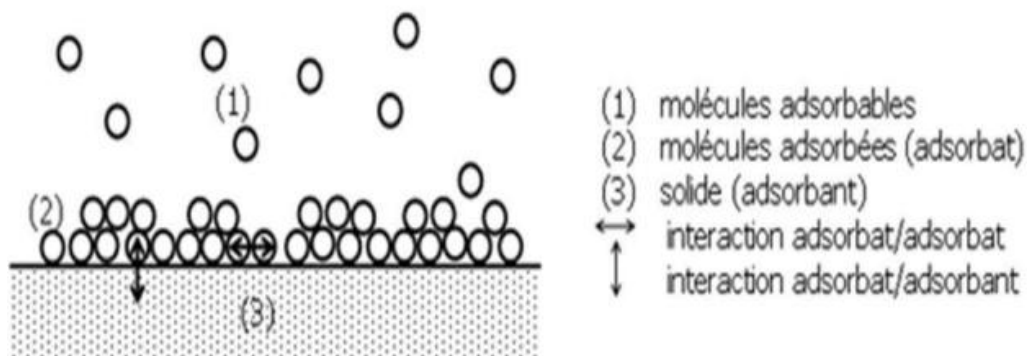


Figure I.2 : Schéma général sur le phénomène d'adsorption [29]

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des métaux est appelé la désorption.

I-5-2 Les Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

a- L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques (dites Coulombiennes), résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles des substances adsorbées. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 5 à 10 Kcal/ mole. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines des diamètres des molécules de l'adsorbant. L'adsorption physique se fait à des basses températures, elle est rapide et réversible et la désorption peut être totale.

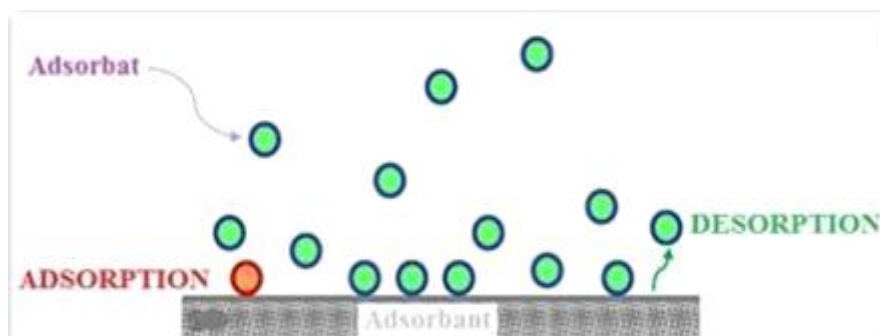


Figure I.3 : Schéma de l'adsorption physique

b. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, souvent voisines des énergies de liaisons chimiques covalentes (supérieures à 10 Kcal/mole).

Tableau I.5 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption[23].

PROPRIETES	Physisorption	Chimisorption
•Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
•Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
•Effet à distance	Adsorption en multicouches	Adsorption en monocouche
•Energie	Faible	Plus élevée
•Désorption	Facile	Difficile
•Cinétique	Très rapide	Lente

I-5-3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **figure I.4** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les

molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [30].

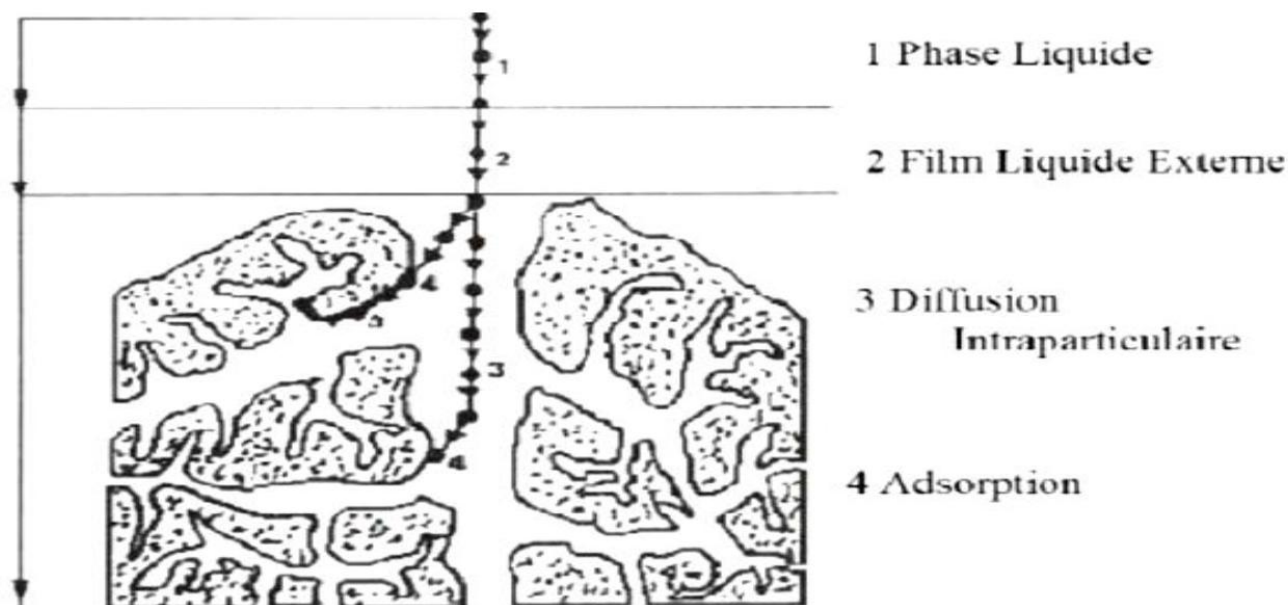


Figure I.4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[31]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [30]:

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-5-4 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, desquels nous citons :

a- Concentration

Pour de faibles concentrations de produit a dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [32].

b- Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent, plus la température est faible, plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre, l'augmentation abaisse le taux de saturation.

c-pH

L'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution[33].

d- L'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire[34].

e- Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.

f-Porosité

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

d- Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique du fait que l'adsorption lui est proportionnelle. Effectivement, une augmentation de la surface disponible à l'adsorption accroît la quantité de polluants adsorbables et donc la capacité d'adsorption.

I-6 Isothermes d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. C'est une représentation graphique qui permet de caractériser les interactions

adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants à une température donnée. La courbe $Q_{ad} = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

La quantité de molécules adsorbée à l'équilibre s'exprime en masse d'adsorbat par masse de solide.

L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz.

Tandis que Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide qui sont : les isothermes de type S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) dont les allures sont présentées à la **Figure I.5**[35].

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

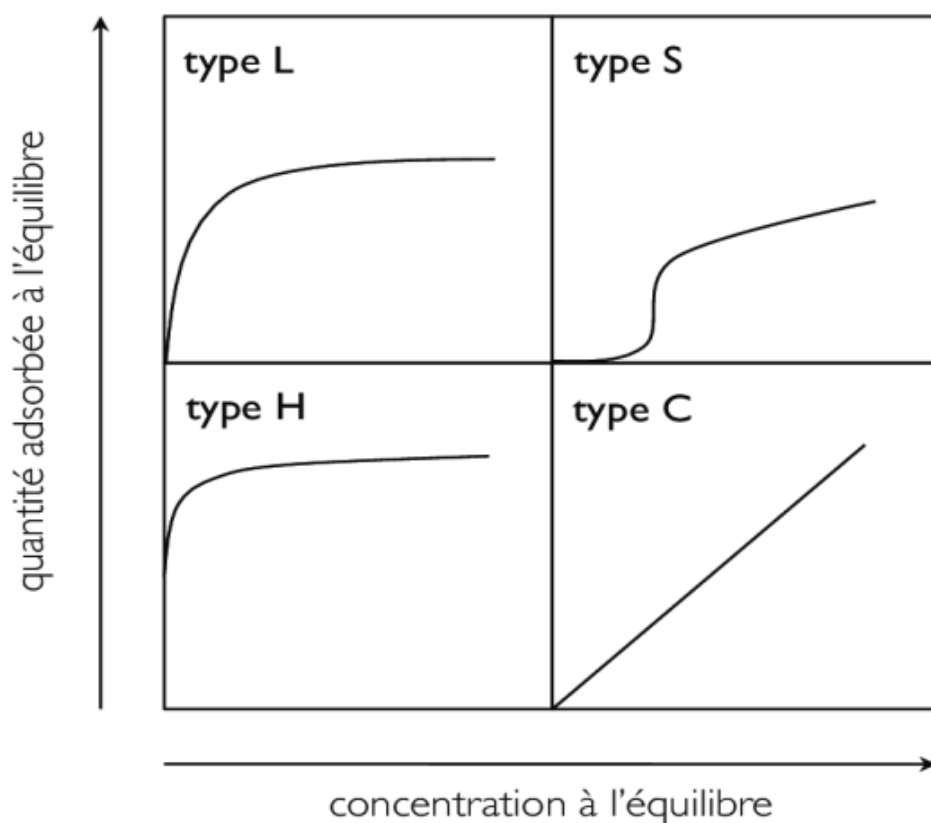


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption.

Type(S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Type (L): elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Type (H): elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté s'agglomère en micelles.

Type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Frumkin, etc.

La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

Avec :

$$Q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (I - 1)$$

Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en (mg / g ou $mmol / g$).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg / L ou $mmol / L$)

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbant dans la phase liquide (mg / L ou $mmol / L$)

V : volume de la solution (L)

m : masse d'adsorbant (g).

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmet et Teller)[32]

I-6-1 Modélisation des isothermes d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbant, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés dont les plus utilisés sont les suivants :

I-6-1-1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est établi en 1918[36], c'est un modèle d'adsorption monocouche très simple et est le plus utilisé; basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule monocouche sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées.

La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par l'équation (I-2) :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (I - 2)$$

Où:

Q_e : est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹).

C_e : est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en nmol.l⁻¹ ou mg.l⁻¹).

Q_{\max} : est la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹).

b : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (en ml.μg⁻¹ ou L.mg⁻¹ ou dm³.g⁻¹), dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

On peut alors définir la constante d'équilibre de Langmuir $K_L = Q_{\max} b$ (en mg.mg⁻¹)

Les paramètres de Langmuir sont déduits à partir de l'équation (I-2) sous forme linéarisée.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (I - 3)$$

Le tracé de la courbe C_e / Q_e en fonction de C_e permet de déterminer les valeurs de Q_{\max} (la pente de la droite obtenue étant égal à $1/Q_{\max}$) et (l'ordonnée à l'origine étant égal à $1/Q_{\max} b$) (figure I-6)

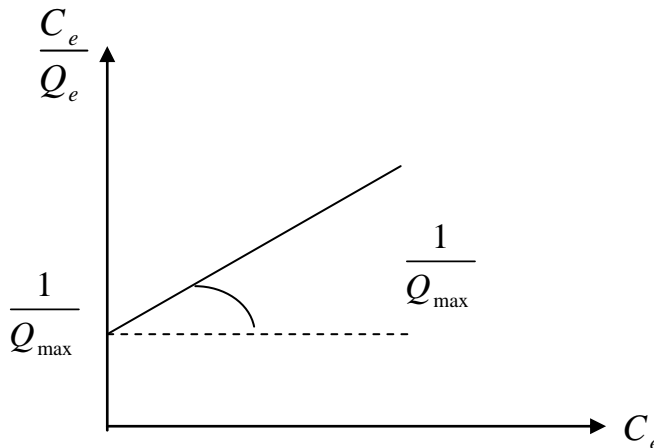


Figure I.6: Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir.

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation R_L est définie par l'expression :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec :

C_0 (mg. L⁻¹) : Concentration initiale.

b : Constante de Langmuir.

La valeur de R_L indique pour :

$R_L=0$: le processus d'adsorption est irréversible.

$0 < R_L < 1$: on dit que l'adsorption est favorable.

$R_L=1$: on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire.

$R_L > 1$: le processus d'adsorption est défavorable.

I-6-1-2 Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich [37], développé en 1926, c'est un modèle semi empirique pour modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorptions ne sont pas tous identiques) et qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des

énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limites supérieures pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée dans l'équation (I-4).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I - 4)$$

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg. L⁻¹)

Q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

K_F: est la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg.g⁻¹) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

1/n: est la constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, si :

(1/n) > 1, l'adsorbant est faible

(1/n) < 1 l'adsorbant est efficace. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption,

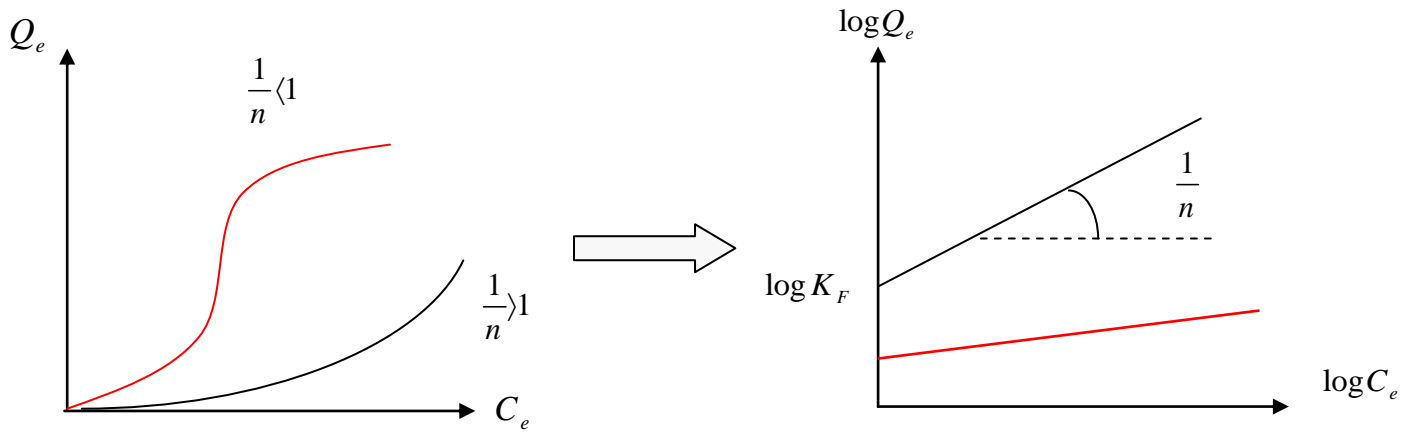
1/n < 1, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

Ces constantes de Freundlich sont déterminées expérimentalement en représentant

L'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques selon l'équation suivante.

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (I - 5)$$

La représentation de log (Q_e) en fonction de log (C_e) est une droite de pente **1/n** et d'ordonnée à l'origine log (K_F).



Isotherme expérimental linéarisation de Freundlich

Figure I.7: Linéarisation des résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich.

I-6-1-3 Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Cette linéarité[38] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (I - 6)$$

Avec

θ : taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg.g⁻¹).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg.g⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg.L⁻¹).

K₀ : constante d'équilibre.

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln C_e + \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln K_0 \quad (I - 7)$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

I-6-1-4 Modèle B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller (BET) [39]. Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée,
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide,
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent. Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET.

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

- ✓ La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- ✓ La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- ✓ A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini [40].

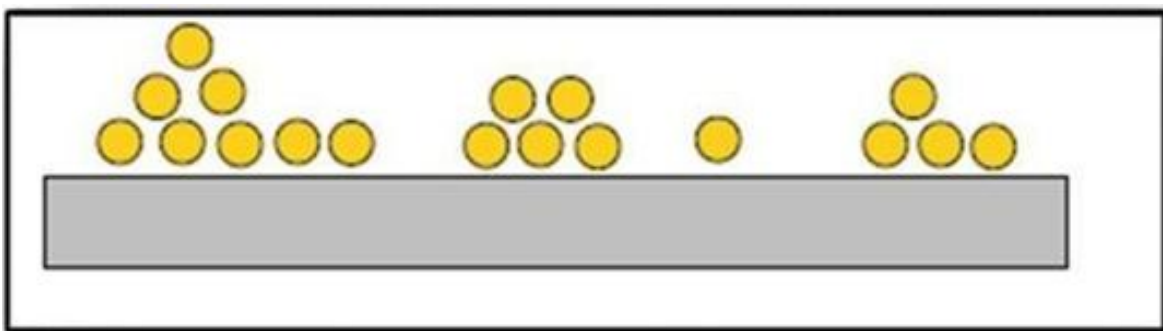


Figure I.8: modèle d'adsorption en multicouches [41].

Le modèle de B.E.T est exprimé par l'expression suivante :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{P}{P^0}}{\left(1 - \frac{P}{P^0}\right) \left(1 - \frac{P}{P^0} (1-C)\right)} \quad (I-8)$$

Où :

V : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P .

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche.

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Où E_1 et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{P}{P^0} \frac{(C-1)}{C V_m} \quad (I-9)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'applications en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

I-7 Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible[39, 42]

I-7-1 Modélisations des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay. L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation de l'adsorbat Q_e en fonction du temps.

I-7-1-1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme[43].

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (I - 10)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t = 0, Q_t = 0$) et ($t = t, Q = Q_t$) on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (I - 11)$$

Où :

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min⁻¹ ou h⁻¹).

Le tracé de Ln ($Q_e - Q_t$) en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à ($-k_1/2,303$) et son ordonné à l'origine Ln Q_e , nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_m} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_m} \quad (I - 12)$$

Le tracé de $1/Q_t$ en fonction de $1/t$ donnera une droite de pente k_1/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Les valeurs obtenues nous permettront de calculer la constante de vitesse k_1 et Q_m (quantité maximale adsorbée).

I-7-1-2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante[44] :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (I - 13)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (I-14)$$

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg. g⁻¹) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t.

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Le tracé de la courbe donne une droite de pente (1/ Q_e) et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation Q_e .

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport Q/t tend vers zéro :

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (I-15)$$

Où h est la vitesse de sorption initiale exprimée en mg.g⁻¹.min⁻¹.

I-8 Matériaux mésoporeux

Depuis leur découverte, de nombreux travaux ont été entrepris en vue d'étudier, d'optimiser et de différencier la structure des matériaux mésoporeux.

En 1992, les chercheurs de la compagnie pétrolière, Mobil Oil ont réalisé une avancée majeure dans ce domaine en réussissant à synthétiser des réseaux silicatés cristallins organisés autour des micelles de tensioactif cationique et après élimination de la phase organique par calcination, seul le squelette silicaté poreux est conservé. Cette nouvelle famille de composés siliciques et alumino-siliciques mésoporeux est appelée M41S [45, 46]. Dès lors, de nombreuses autres structures et différentes familles de matériaux ont été découvertes suite à l'utilisation d'une vaste gamme d'agents tensioactifs et de conditions de synthèse différentes. Le **tableau I.6** présente quelques exemples de familles de silices mésoporeuses

Tableau I.6 : Exemple de famille des matériaux mésoporeux

Famille de SMO	Type de SMO et structure	Tensioactif	Milieu	Équipe de recherche	Année de découverte	Référence
FSM-n	FSM-n (hexagonale) avec n=12-18	CnTMA+ avec 12 < n < 18	Basique	Yanagisawa et al	1990	[47]
	MCM-41 (hexagonale),					

M41S	MCM-48 (cubique), MCM-50 (lamellaire)	CTMABr	Basique	Mobil-oil	1992	[46, 48]
HMS	HMS (hexagonale)	Amines primaires de type $C_nH_{2n+1}NH_2$ (avec $8 < n < 18$)	Acide	Tanev et al	1994	[49, 50]
MSU-n	MSU-1, MSU-2, MSU-3, MSU-4, MSU-H, MSU-G, MSU-F (Vermiforme)	Alcoolgraspolyéthoxylé (Tergiol, TritonX, Tween)	Neutre Acide	Bagshaw et al	1995	[51, 52]
SBA-n	SBA-1 (cubique), SBA-2 (hexagonale), SBA-3 (hexagonale)	GéminiCn-s-m	Acide	Huo et al	1995	[53, 54]
	SBA-11 (cubique), SBA-12 (hexagonale), SBA-15 (hexagonale), SBA-16 (cubique)	Cm (EO)NOH ou Pluronics	Très acide	Zhao et al	1998	[55]
KIT-n	KIT-1 KIT-6 (cubique)	CTAC	Acide	Ryoo et al	1996	[56]
FDU	FDU (cubique)	EO39BO47EO39	Acide	Yu et al	2000	[57]
CMI	CMI (hexagonale)	Cm (EO)Noh	Acide	Blin et al	2001	[58]

I-9 Matériaux mésoporeux fonctionnalisés

Pour répondre à certaines applications dans le domaine de la catalyse hétérogène, les matériaux mésoporeux doivent être modifiés en surface, c'est-à-dire après dispersion d'espèces actives ou de faire cristalliser des nanoparticules de métal ou d'oxyde de propriétés variées dans les mésoporeuses afin de contenir des sites spécifiques pour la catalyse. Il existe plusieurs types de fonctionnalisation [59, 60]. Pour modifier la surface des matériaux mésoporeux, deux principales méthodes sont généralement explorées : le greffage post-synthétique et la co-condensation. Le greffage consiste à modifier les silices mésoporeuses pré-synthétisées. Les groupements fonctionnels organiques sont introduits par réaction directe des organosilanes avec les groupements silanols se trouvant sur la surface des murs de la silice. De même, les groupes fonctionnels pré-introduits peuvent être convertis par réaction chimique selon l'application désirée (**Figure I-9**). Cependant, plusieurs autres fonctions pourraient être ajoutées sur les groupements précédemment fixés par des liaisons covalentes et cela serait vraiment intéressant pour la catalyse. Ainsi, la distribution et la concentration des groupements fonctionnels sont fortement influencées par la réactivité des organosilanes et leurs accessibilités aux silanols. La co-condensation

consiste à hydrolyser une source de silice (TMOS ou TEOS) en présence des organosilanes (**Figure I.10**). Cette méthode offre plusieurs avantages incluant une distribution homogène des groupements fonctionnels dans les pores, une meilleure stabilité chimique que son homologue post-synthétisé ainsi qu'une rapidité de préparation [50].

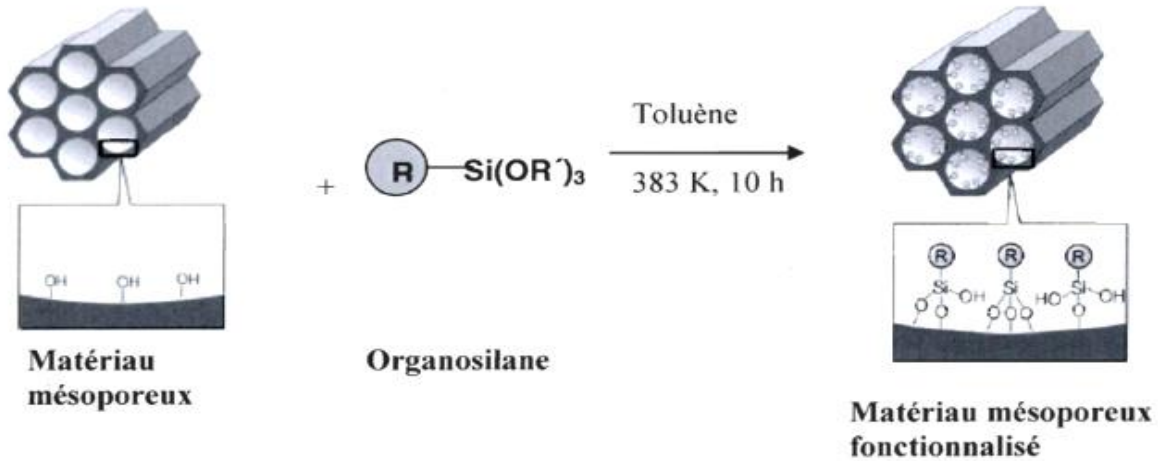


Figure I.9 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via le greffage post-synthétique [50]

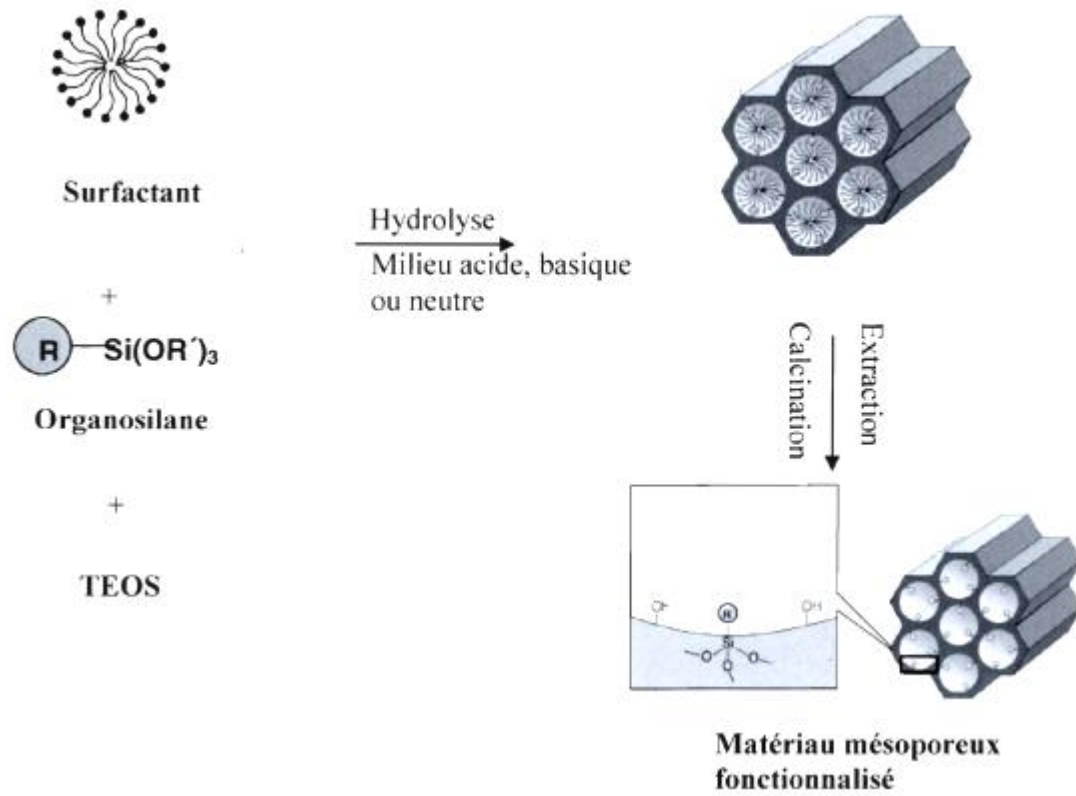


Figure I.10 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via la Co-condensation [50].

I.10 Conclusion

En raison de la toxicité des polluants organiques et inorganiques et leurs impacts sur l'environnement, plusieurs techniques performantes ont été investies afin de les éliminer.

Au cours de ce chapitre, il était possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et d'aborder ses différents types à savoir la physisorption et la chimisorption. On a présenté aussi les différents paramètres qui peuvent influencer ce procédé, les isothermes et la cinétique de l'adsorption et leurs modélisations ainsi que les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption et l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents.

Références bibliographiques

- [21] M. Z. Belhadj, "Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda," Université Mohamed Khider Biskra, 2017.
- [22] C. Leveque, "Ecosystèmes aquatique," 1996.
- [23] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [24] C. CLAUDE, "Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus. Ed," *Marketing SA Paris*, 1999.
- [25] J. Brignon, L. Malherbe, and S. Soleille, "Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau-Fiches de données technico-économiques. Rapport final," INERIS DRC-MECO-2004-595202005.
- [26] L. Galsomies, D. Savanne, M. Letrouit, S. Ayrault, and B. Charre, "Retombées atmosphériques de métaux en France: estimation par dosage dans des mousses. Campagne 1996," *ADEME éditions*, 1999.
- [27] M. Sammut, "Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique-Approche de l'impact toxicologique des poussières," Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 2007.
- [28] T. Vengris, R. Binkien, and A. Sveikauskait, "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent," *Applied Clay Science*, vol. 18, no. 3-4, pp. 183-190, 2001.
- [29] E. Koller, "Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD," ed: Avril, 2005.
- [30] I. Nduwayezu, "Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements," 2010.
- [31] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté," *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [32] M. A. BELAYACHI, "ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR ADSORPTION, ELECTROCOAGULATION, FENTON."
- [33] F. Bouchemal and S. Achour, "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 6, 2007.
- [34] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Côte d'Azur, 2016.
- [35] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of colloid and interface science*, vol. 47, no. 3, pp. 755-765, 1974.
- [36] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403, 1918.
- [37] M. M. Haring, "Colloid and capillary chemistry (Freundlich, Herbert)," ed: ACS Publications, 1926.
- [38] A. Slygin and A. Frumkin, "Acla Physicocbim," *URSS*, vol. 3, p. 791, 1935.
- [39] J. Lachaize, "Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction," 2004.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [41] Z. Al-Qoddah and R. Shawabkah, "Production and Characterization of Granular Activated Carbon from Activated Sludge [Brazilian Journal Chem. Eng. Vol. 26]," *São Paulo: Brazil*, 2009.
- [42] M. Whittaker and L. Grindstaff, "Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder," ed: Google Patents, 1974.
- [43] S. K. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [44] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.
- [45] J. S. Beck *et al.*, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834-10843, 1992.
- [46] C. Kresge and M. Leonowicz, "w. J. Roth, JC Vartuli and JS Beck," *Nature*, vol. 359, p. 710, 1992.
- [47] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The preparation of alkyltriethylammonium-kaneinite complexes and their conversion to microporous materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 4, pp. 988-992, 1990.
- [48] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, and H. Gies, "Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41," *Microporous Materials*, vol. 6, no. 5-6, pp. 375-383, 1996.
- [49] P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 321-323, 1994.

- [50] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *science*, vol. 267, no. 5199, pp. 865-867, 1995.
- [51] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants," *Science*, vol. 269, no. 5228, pp. 1242-1244, 1995.
- [52] S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, "Non-ionic surfactant assembly of ordered, very large pore molecular sieve silicas from water soluble silicates," *Chemical Communications*, no. 17, pp. 1661-1662, 2000.
- [53] Q. Huo *et al.*, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 317-321, 1994.
- [54] Q. Huo, "D. I. Margolese, G. D. Stucky," *Chem. Mater*, vol. 8, p. 1147, 1996.
- [55] D. Zhao *et al.*, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *science*, vol. 279, no. 5350, pp. 548-552, 1998.
- [56] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. Shin, "Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 45, pp. 17718-17721, 1996.
- [57] C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, "Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer," *Chemical Communications*, no. 7, pp. 575-576, 2000.
- [58] J.-L. Blin, A. Léonard, and B.-L. Su, "Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS," *Chemistry of materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3542-3553, 2001.
- [59] A. Sayari and S. Hamoudi, "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3151-3168, 2001.
- [60] F. Hoffmann, M. Corneliu, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 20, pp. 3216-3251, 2006.

Chapitre II :

Partie expérimentale

II-1 Produits et matériaux utilisés

II-1-1 Produits utilisés

Les différents produits utilisés lors de l'étude expérimentale ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le Tableau II.1

Tableau II.1 Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produit	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur	Pureté (%)	Densité
Acide chlorhydrique (HCl)	36,46	Riedel-de Haën	32	1,16
Acétone (C ₃ H ₆ O)	58,08	BOCHEN	99	0,788
Éthanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	Aldrich	>99,8	1,3611
Tetraethyl Orthosilicate TEOS (C ₂ H ₅ O) ₄ Si	208,33	Aldrich	98	1,382
Pluronic P123 (OE) ₂₀ (OP) ₇₀ (OE) ₂₀	5800	Aldrich	80	//
3-Aminopropyl triméthoxysilane H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	179,29	Aldrich	97	1,039

II-1-2 Matériels et verreries utilisés

Pour réaliser les différentes expériences nous avons utilisés les matériels suivants : Centrifugeuse, Balance analytique, Plaque agitatrice avec régulateur de température, PH mètre muni d'une électrode en verre combinée, Spectrophotomètre d'absorption atomique, Spectromètre infrarouge, Diffractomètre, Appareil micromeritics NOVA 1000e.

✓ Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, pince, entonnoir, thermomètre,) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,).

II-2 Les modes opératoires

II-2-1 Préparation de matériaux mésoporeux SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé comme suit [61] :

Une certaine quantité de copolymère tribloc (Pluronic 123) est ajoutée à la solution d'acide chlorhydrique 2M. Le mélange est agité à une température de 40°C. Une fois la température de consigne atteinte, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est ajouté. Le mélange laissé sous agitation pendant 24 heures. La solution est placée par la suite dans un autoclave en téflon à 100°C pendant 48 heures. Le solide est ensuite filtré, lavé et séché à l'air à température ambiante. Afin d'éliminer le copolymère pour libérer les pores, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

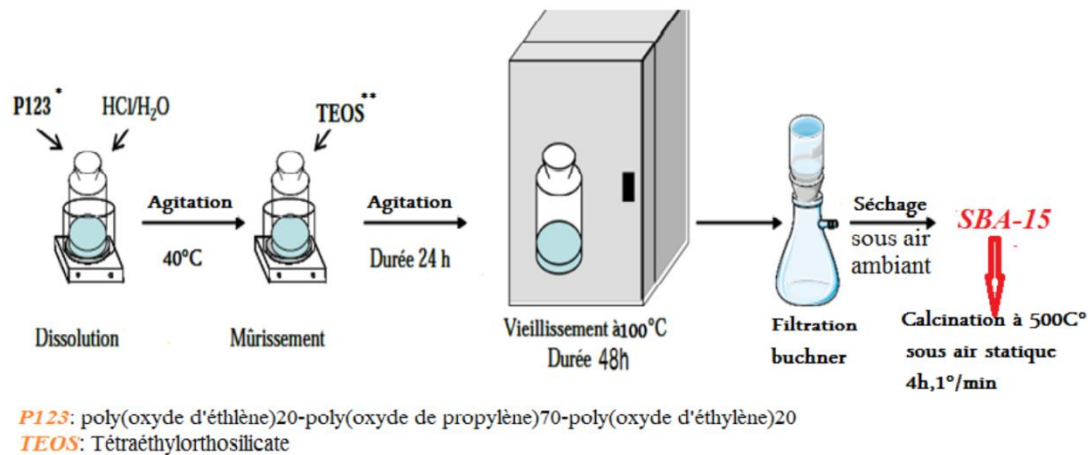


Figure II.1 : Synthèse de SBA-15 calcinée [61]

II-2-2 Fonctionnalisation du SBA-15

Notre SBA-15 fonctionnalisée est préparé selon le mode opératoire décrit dans la littérature: Nous avons pris dans un bécher 1g de SBA-15 ; puis nous avons ajouté 3-Aminopropyltriméthoxysilane et 100 ml d'eau distillée, le mélange est mis sous agitation pendant des heures à 60°C, ensuite 50ml d'éthanol sont ajoutés. La solution est ensuite mise dans des tubes qui seront placée dans une centrifugeuse pour faire la séparation solide/liquide. Le solide est filtré, lavé (2) deux fois à l'acétone, puis lavé (2) deux fois à l'éthanol et (2) deux fois à l'eau distillée et qui sera ensuite sèche à 100°C. Le solide obtenu au final est la SBA-15 fonctionnalisé.

II-2-3 Préparation de matériaux mésoporeux KIT-6

La silice mésoporeuse KIT-6 est synthétisée n suivant le mode opératoire décrit ci-dessous : 12,00 g de P123 sont dissous dans 434 g d'eau distillée et 23,60 g de HCl concentré (37 %). En suite 12,00 g de butanol (Aldrich, 99,4 %) sont ajoutés sous agitation à 35 C. Après 1 h d'agitation, 25,8 g de TEOS (ACROS, 98 %) sont ajoutés à 35 °C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h à 35 °C puis chauffé pendant 24 h à 100 °C dans des conditions statiques dans un autoclave en téflon. Le produit solide obtenu après traitement hydrothermal est filtré et séché à 100 °C pendant 24 h, suivi d'une calcination à 500 C.

II-2-4 Préparation de l'oxyde de cobalt

1 millimole de nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont solubilisés dans l'eau bidistillé. 0,15g de SBA15 calcinée, après l'avoir mis 1 heure dans l'étuve à 80°C est ajoutée à la solution métallique. Le mélange ensuite laissé sous agitation pendant 1 heure, puis séché à l'étuve à 80°C. Après calcination sous

air à 500C° pendant 4h avec une montée de température de 1.5°C/min. et lavage avec NaOH (0,5M) l'oxyde (Co₃O₄) est récupéré.

II-3 Caractérisation des catalyseurs préparés

Les matériaux préparés sont caractérisés par :

- Diffraction des Rayons X (DRX)
- Brunauer, Emmett, Teller (BET)

III-3-1 Diffraction des Rayons X (DRX)

a) Principe

Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction des rayons X à travers le plan cristallin de l'échantillon à analyser. Il comprend l'envoi d'un faisceau de rayons X monochromatique émis par une source fixe, et l'échantillon de poudre est déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre, qui peut se déplacer autour de son axe de support (**Figure II.2**).

Chaque Des cristallites bien orientés donnent alors des rayons diffractés faisant un angle de 2θ avec le faisceau incident, lesquels rayons sont détectés par un compteur à scintillation et la loi de Bragg suivante est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Où θ est l'angle de diffraction, d_{hkl} (nm) correspond à l'espacement des mailles du plan (hkl) et λ (nm) et n (entier) sont la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, pour le cuivre couramment utilisé $K\alpha$ ligne) et Le nombre d'ordres de diffraction.

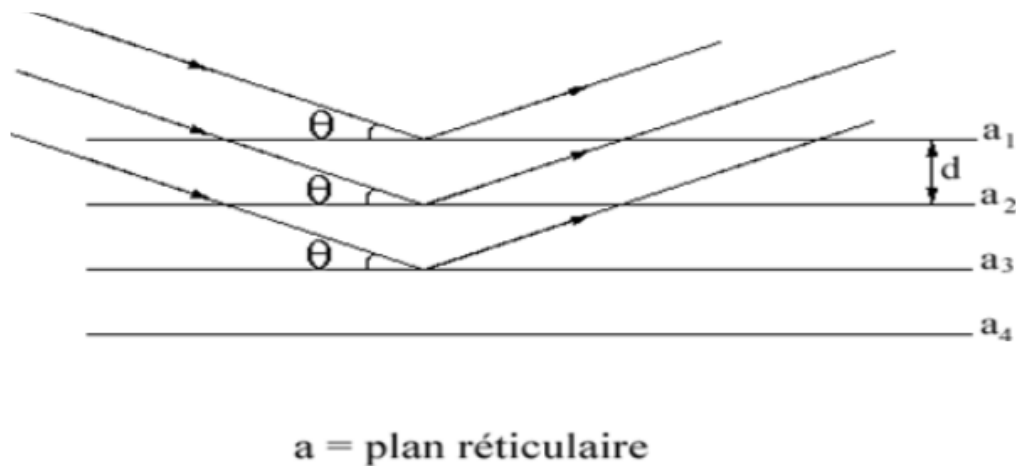


Figure II.2 Principe de la loi de Bragg

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux.

b) Analyse

Toutes nos analyses DRX ont été faites en utilisant un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000 équipé d'une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha$) dans le mode normal. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant :

2θ ($^{\circ}$) 10-60 $^{\circ}$; Pas en 2θ (0,01 $^{\circ}$ - 0,04 $^{\circ}$) et temps de pose : 1s

III-3-2 Mesure de surface spécifique et volumes poreux par la méthode de BET[62]

La surface spécifique de l'oxyde ($\text{Cu}_x\text{-Co}_{x-1}\text{O}_4$) a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) à l'aide du NOVA 1000e (colorimètre quantique) du laboratoire LCSCO. Cette technique repose sur l'adsorption de plusieurs couches de molécules d'azote à 77 K, qui augmente avec l'augmentation de la pression. L'isotherme d'adsorption est obtenue en travaillant sous pression augmentée, puis l'isotherme de désorption est obtenue en travaillant sous pression réduite. Ces isothermes ont été divisés en 6 catégories

Figure II.3

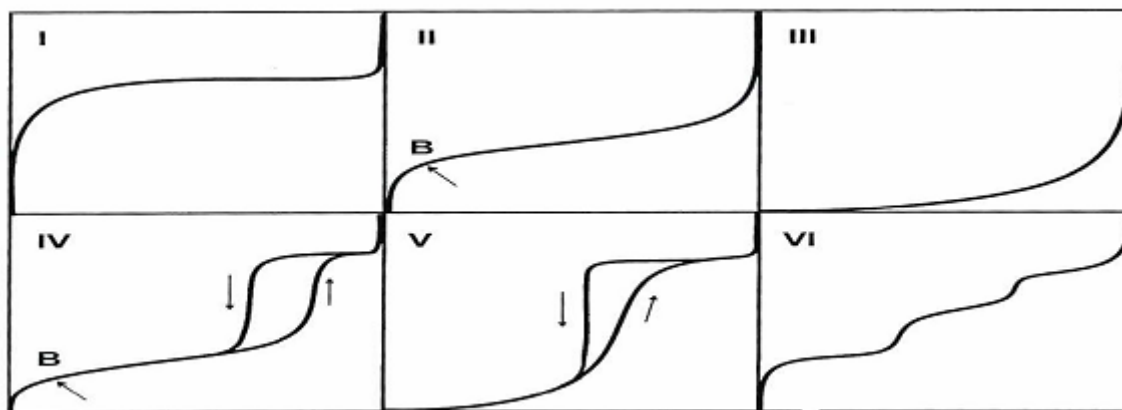


Figure II.3 Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption.

Selon la classification IUPAC, les isothermes de type I représentent des matériaux microporeux, les isothermes de type II et III sont obtenus pour la présence de structures macroporeuses ou de grands mésopores, et les isothermes de type IV et V correspondent à des composés mésoporeux. L'isotherme de type VI est due au processus d'adsorption en couches.

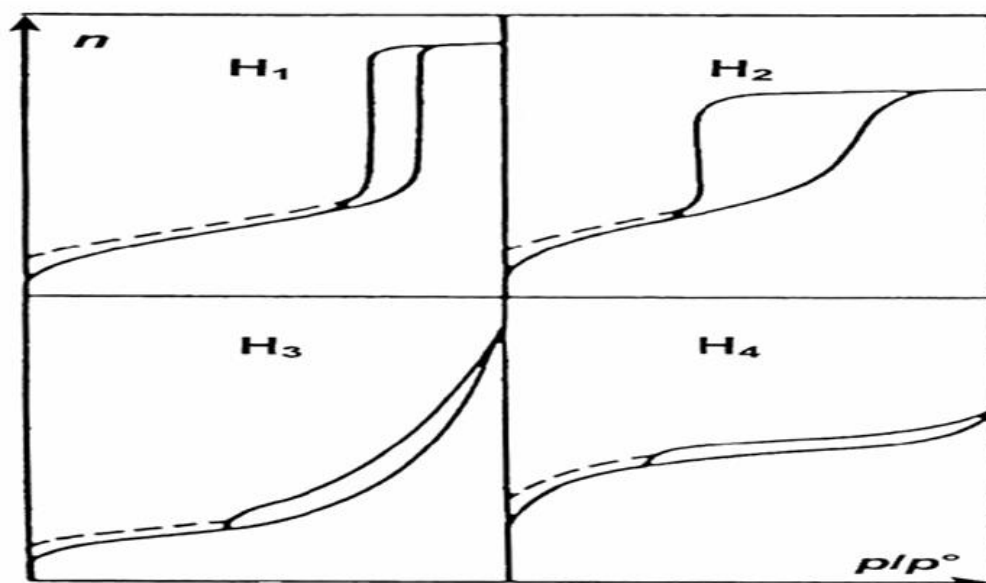


Figure II.4 Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C.

L'IUPAC a classé quatre types d'hystérésis trouvés dans le processus d'analyse d'adsorption physique de gaz⁴ : Le type H1 correspond à des matériaux poreux organisés ou à des formes cylindriques bien définies ou à des agglomérats correspondant à des sphères denses et uniformes ; le type H2 montre une structure désordonnée, la distribution de la taille des pores n'est pas claire. Les types H3 et H4 sont obtenus à travers des trous fendus ou des particules de flocons. Connaissant la surface occupée par une mole d'azote, on peut utiliser la relation suivante pour obtenir la surface spécifique de l'échantillon :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

- **S** : surface spécifique (m²/g).
- **V_m** : volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m³).
- **N_A** : nombre d'Avogadro (N_A= 6,022.10²³ mol⁻¹).
- **S'**: surface occupée par une molécule de gaz (pour N₂, S'= 16,2 .10⁻²⁰m²).
- **V_M** : volume molaire de l'azote (m³.mol⁻¹).
- **m** : masse de l'échantillon (g).

Pour effectuer la mesure, un échantillon de masse connue est introduit dans la cellule de mesure puis dégazé une nuit à 250°C. Après dégazage, l'échantillon est pesé pour quantifier la perte de masse. Les cellules sont ensuite placées dans la station de mesure, qui apparaîtra dans le dewar d'azote liquide (77 K) lors de l'analyse. Le modèle BET nous permet de quantifier le volume d'adsorption d'une seule couche à partir du premier point de l'isotherme d'adsorption (0,01<P / P₀<0,2) et de la surface de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé par condensation capillaire d'azote au niveau du pore de l'échantillon. La condensation se produit d'abord dans les pores les plus petits, puis dans les pores les plus gros. La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet d'estimer la distribution de la taille des pores à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption. Le diamètre moyen total est calculé par la relation suivante :

$$d=(4V/S).10^4$$

- **d** : diamètre moyen (Å)
- **V** : volume poreux total (cm³)
- **S** : surface spécifique (m² / g)



Figure II. 5Appareil micromeritics NOVA 1000e.

III-3-3 Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA)

a. Principe

La méthode est basée sur la mesure à l’état d’atomes libres, donc l’échantillon doit être atomisé dans une solution aqueuse, puis un curseur thermique est utilisé pour élever la température au-dessus de 1200°C avec l’oxydant, à l’aide d’une diapositive thermique qui est constituée d’une brulure alimentée par un mélange de comburant.

Les éléments présents dans l’échantillon sont transférés sous forme de gaz à l’état atomique ; un chemin lumineux traverse la flamme pour produire un petit nuage atomique des éléments à analyser, et l’absorption est liée à la concentration en éléments à travers la relation de « Beer Lambert » :

$$\log \frac{I}{I_0} = K . L . C$$

Où :

- I_0 : intensité de la radiation incidente.
- I : intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.
- L : longueur du chemin optique.
- C : concentration de l’élément.

b. Analyse

La mesure a été effectuée sur le spectromètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A Analyst 300 (**Figure II.6**), en utilisant une lampe à cathode creuse et un courant de travail de 5-50mA. Avant de commencer l'analyse, nous avons effectué une série de courbe d'étalonnage pour notre élément métallique (plomb) et paramètres de mesure (**Figure II.7**), comme indiqué dans le Tableau II.2. Selon les conditions d'analyse, telles que la fente (sensibilité) et la linéarité maximale de chaque ion métallique, préparer une solution étalon avant chaque mesure.



Figure II-6 Photo d'un Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300.

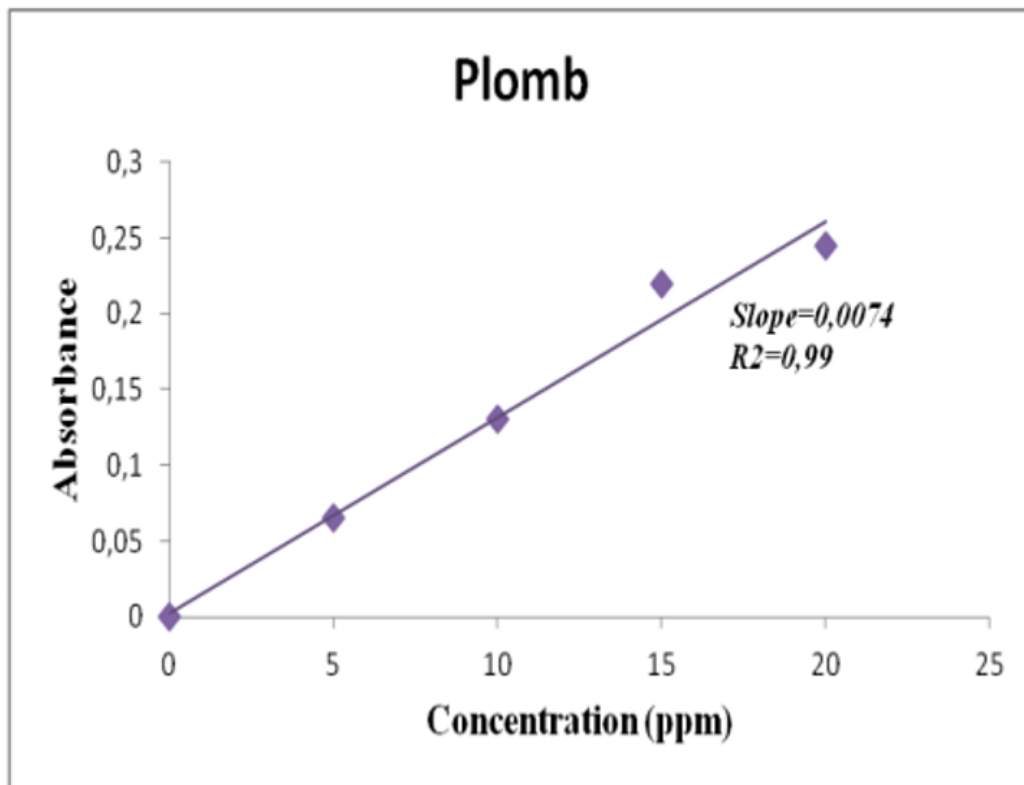


Figure II.7 Courbe d'étalonnage d'ion Pb (II)

Tableau II.2 Paramètres de mesure d'absorption atomique d'ion métallique (Pb).

Ion métallique	Maximum de linéarité (ppm)	Longueur d'onde λ (nm)	S.S I* (ppm)	S.S II* (ppm)	S.S III* (ppm)	S.S IV* (ppm)
Plomb (Pb)	20,0	405,8	5	10	15	20

II-4 Adsorption mode opératoire

Les expériences d'adsorption des ions métalliques des solutions aqueuses ont été réalisées en mettant en contact une masse de (5 mg, 10mg, ou 20mg) des matériaux mésoporeux préparés utilisés comme adsorbants dans un volume de 20 ml d'une solution aqueuse contenant l'ion métallique choisi comme le Plomb à une concentration donnée. Le mélange est mis sous agitation pendant des temps donnés, à pH et température donnés. Dans le cas des systèmes binaires, tertiaires et même multi métalliques, les volumes en ion métallique sont de 10 ml.

Reference bibliographique

- [61] M. L. Martínez, M. B. G. Costa, G. A. Monti, and O. A. Anunziata, "Synthesis, characterization and catalytic activity of AISBA-3 mesoporous catalyst having variable silicon-to-aluminum ratios," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 144, no. 1-3, pp. 183-190, 2011.
- [62] I. REKKAB-nee-HAMMOUMRAOUI, "Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques."
- [63] Y. R. F. DALI, "SYNTHESE DE PROPARGYLAMINES PAR DES CATALYSEURS Au-Co SUPPORTES SUR CeO2."

Chapitre III :

Résultats et discussion

III-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses synthétisés avant et après leurs fonctionnalisations par APTES et de l'oxyde de cobalt mésoporeux synthétisés ; par diffractions des rayons X et adsorption-désorption d'azote et l'évaluation du pouvoir adsorbant des matériaux synthétisés dans l'adsorption d'un métal lourd à savoir le Plomb.

III-2 Résultats

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales des matériaux synthétisés

Matériaux	Surface BET (m ² /g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15	351	8
SBA-15-F	300	7
KIT	355	11
KIT-F	309	10
Co ₃ O ₄	107	9

III-2-1 Analyse structurale par diffraction de rayons X

La Figure III.1 montre les diffractogrammes des matériaux ; SBA-15, SBA-15-F, KIT et KIT-F obtenus dans une plage d'angle de balayage de 5 à 60° avec une vitesse de balayage de 5°/min. Les diffractogrammes de tous les matériaux synthétisés sont identiques même après fonctionnalisation des silices mésoporeuse avec APTES, où on observe la présence d'un anneau de diffusion caractéristique de la structure amorphe des murs des silices de type SBA-15 et KIT [1]. A partir de ces résultats on peut dire que la fonctionnalisation des parois et pores de la matrice n'affecte pas significativement l'ordre structurel.

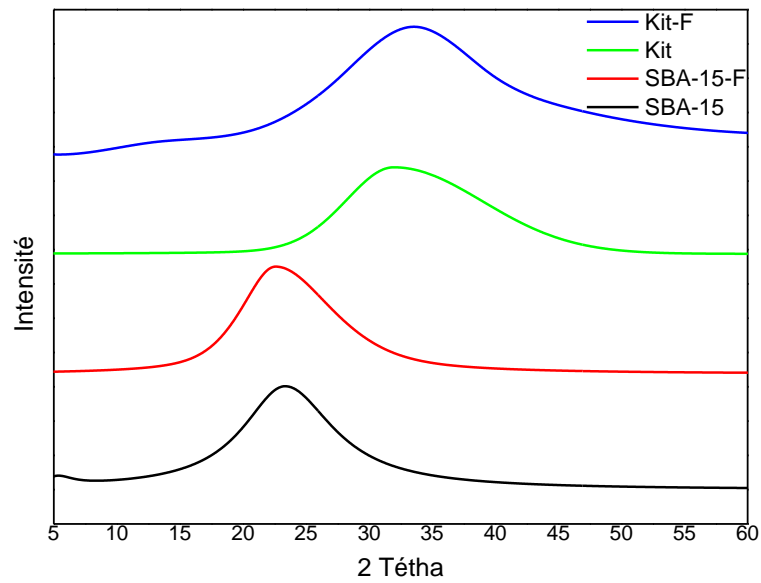


Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15, SBA-15-F, KIT et KIT-F.

Pour l'oxyde de cobalt, le diffractogramme **figure III.2** présente les raies de diffraction à 2θ qui valent environ $30,6^\circ$, $36,24^\circ$, $37,91^\circ$, $44,13^\circ$, $58,76^\circ$, et $64,81^\circ$ correspondent aux plans (220) (311) (222) (400) (422) (511), (440) et (533) respectivement, caractéristiques de la structure cubique face centrée d'oxyde de cobalt. (JCPDS, dossier n° 01-080-1917)[64]

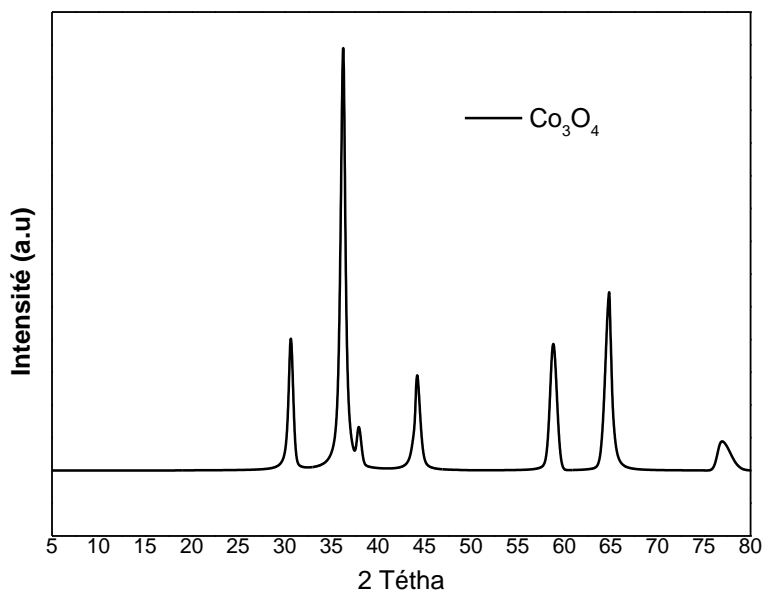


Figure III.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde de cobalt

III.2.2 : Etude par adsorption d'azote des matériaux synthétisés

L'évolution texturale des matériaux mésoporeux obtenus soit après fonctionnalisation du matériau parent SBA-15 et KIT, soit pour l'oxyde de cobalt, a été suivie par adsorption-désorption d'azote, à 77K des différents matériaux résultants. Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET).

La **Figure III.3** représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution poreuse des matériaux *SBA-15*, *SBA-15-F*, *Kit* et *Kit-F*. Les caractéristiques texturales de ces matériaux sont regroupées dans le **Tableau III.1**. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC, ces isothermes d'adsorption et désorption sont de type IV, ce type d'isothermes est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité du matériau natif SBA-15, Kit et des matériaux fonctionnalisés SBA-15-F et Kit-F. Il est important de noter que pour ces matériaux le saut de condensation capillaire est abrupt, signifiant des tailles de pores homogènes. On note aussi que pour l'oxyde de cobalt, la valeur du diamètre des pores est de 9 nm ce qui confirme la mésoporosité de cet oxyde[65].

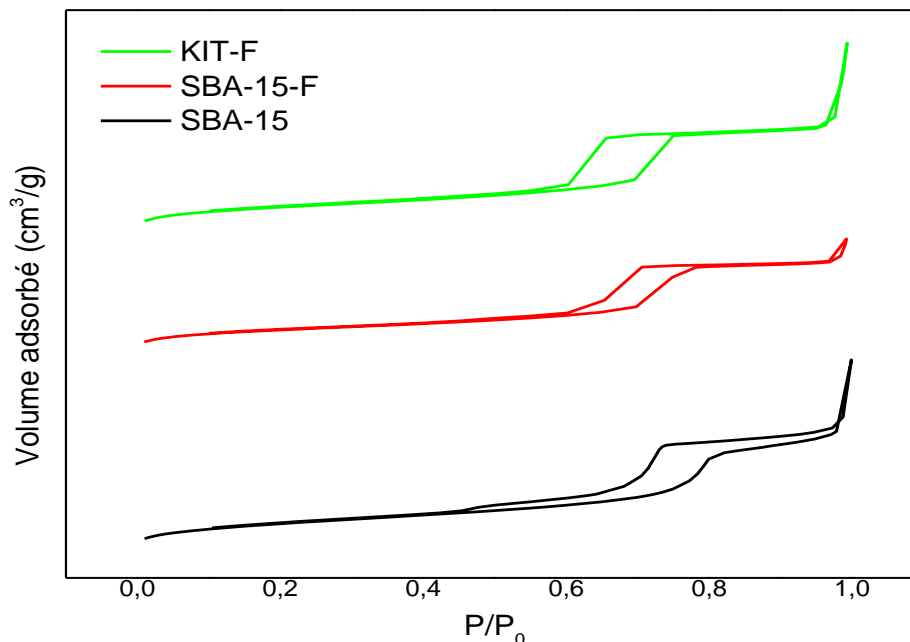


Figure III.3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution poreuse des matériaux *SBA-15*, *SBA-15-F*, *Kit* et *Kit-F*.

Le **Tableau III.2** montre que les propriétés texturales des matériaux aluminosilicatés mésoporeux; SBA-15 et KIT sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs [16,67]. En outre, on constate une diminution dans leur surface spécifique après fonctionnalisation par l'organosilane APTES; Ces résultats prouvent l'appui de la déclaration que le ligand APTES a été bien incorporé aux canaux des matériaux mésoporeux.

III.3 Adsorption

Nous avons étudié le pouvoir adsorbant des matériaux mésoporeux fonctionnalisés et Co_3O_4 mésoporeux synthétisés à éliminer le métal lourd le plomb, à partir des solutions aqueuses synthétiques. Le pouvoir adsorbant de ces matériaux a été étudié en fonction des paramètres opératoires suivants :

- Le temps de contact
- La concentration initiale en ions métalliques
- La masse de l'adsorbant

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation de l'adsorbat Q_{ads} en fonction du temps ; Q_{ads} est exprimée selon l'équation (1) :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m}$$

Où C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et finale de l'ion métallique (mg/l), V est le volume de la solution métallique et m est la masse de l'adsorbant (mg).

L'équilibre d'adsorption est atteint après un certain temps de contact adsorbat-adsorbant.

Nous avons aussi calculé le pourcentage d'élimination du métal lourd le plomb par l'équation suivante :

$$(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

III.3.1 Résultats

a. Effet du temps de contact

Les expériences de l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion métallique, le Pb (II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et l'oxyde de cobalt mésoporeux préparés ont été réalisées

à température ambiante ($25^{\circ}\text{C}\pm 2$), à pH de chaque solution de concentration initiale de 20 mg/l, durant 24h.

Les différentes courbes issues de ces expériences sont regroupées dans la figure III.4.

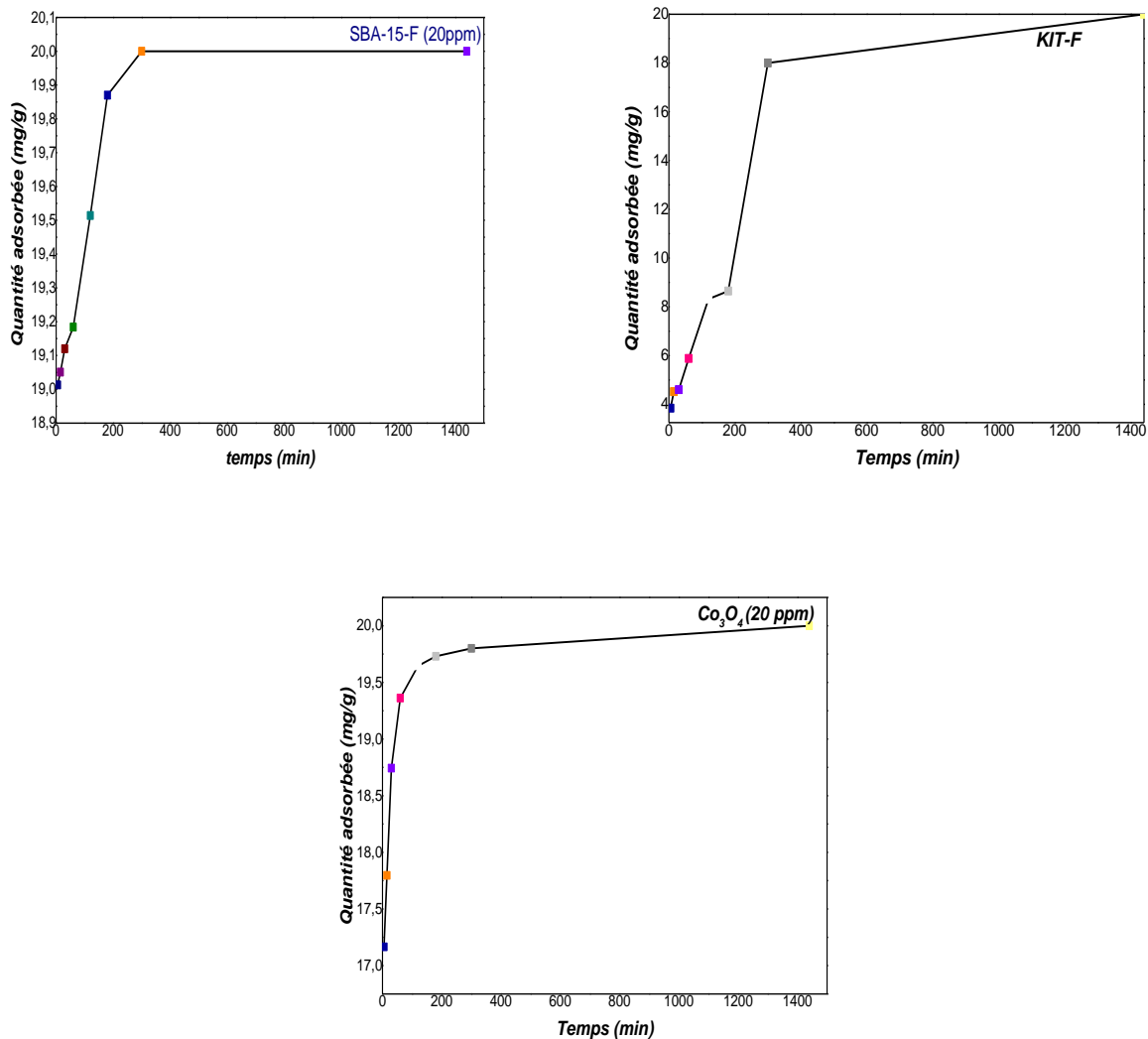


Figure III-4 : Quantité d'adsorption en fonction du temps

L'ensemble des courbes présentées dans la **figure III.4** et les quantités adsorbées (q_{ads}) à l'équilibre **tableau III.2** montrent clairement la plus grande affinité des matériaux mésoporeux vis-à-vis le Pb (II). Notons que les quantités adsorbées sont nettement supérieures sur la SBA-15-F et le Co₃O₄ mésoporeux. Il est important de noter que le processus d'adsorption est très rapide sur les deux matériaux SBA-15-F et le Co₃O₄ mésoporeux ; plus de 95% d'ion métallique est éliminé au bout de 5 minutes en contact avec la SBA-15-F et plus de 85% pour l'oxyde de cobalt. Tandis que pour le Kit-F le processus est beaucoup plus lent en effet 90 % d'ion métallique n'est éliminé qu'après 5 h de contact. Il est important de noter que bien que la surface spécifique du Kit-F soit légèrement plus importante ($309 \text{ m}^2/\text{g}$) que celle de SBA-15-F

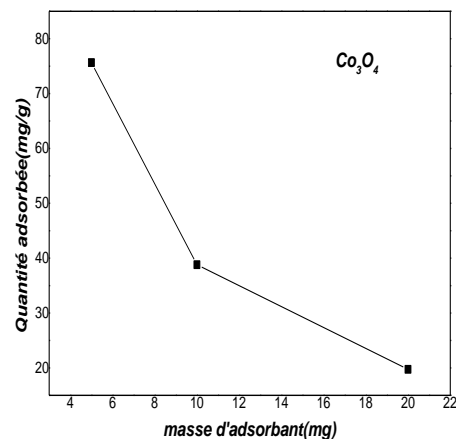
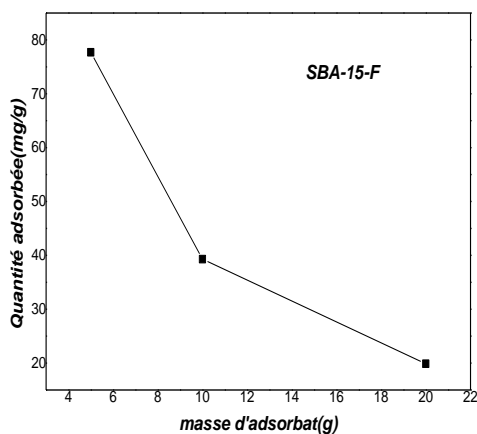
(300 m²/g) et beaucoup plus importante que celle du Co₃O₄ mésoporeux (107 m²/g) ses capacités d'adsorption vis-à-vis l'ion métallique étudié sont inférieures à celles du SBA-15-F et Co₃O₄ mésoporeux ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption de ces ions métalliques n'est pas une adsorption physique mais plutôt chimique[66], des résultats similaires ont été trouvés par Bouri et al [67] sur les matériaux carbonés mésoporeux qu'elle a étudié .

Tableau III.2: Quantités (q_{ads}) et pourcentage à l'équilibre de l'ion métallique par les différents adsorbants

	Pb (II)		pH	Temps (min)
	Qads	(%)		
SBA-15-F	19,63	98	5,2	60
Kit-F	19,36	97	5,1	
Co ₃ O ₄	5,88	29	5,9	

b. Effet de la masse de l'adsorbant

Nous avons étudié l'évolution des quantités adsorbées en ion métallique Pb (II) en fonction de la quantité de l'adsorbant, à température ambiante, concentration initiale de 20 mg/l, pH de chaque solution, pendant une heure. Les masses de l'adsorbant ont été variées entre 5 et 20 mg. En tenant compte des résultats obtenus précédemment, nous avons choisi d'étudier en fonction de la quantité de l'adsorbant, l'adsorption du Pb sur SBA-15-F et Co₃O₄ mésoporeux. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.5**.



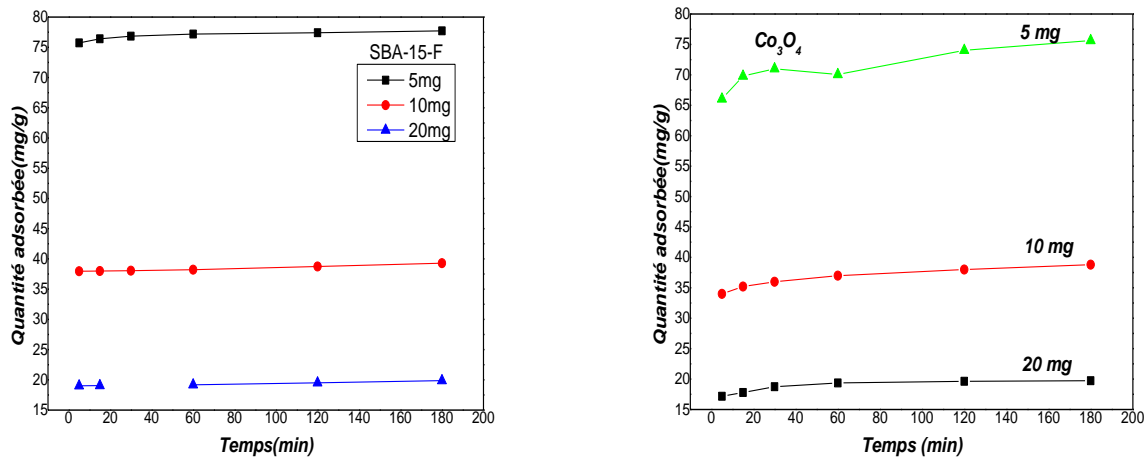


Figure III.5 : Quantité adsorbée en fonction de la masse d’adsorbants

La figure III.5, montre qu’à mesure que la masse de l’adsorbant augmente, la quantité d’adsorption du Pb (II) diminue considérablement. Au contraire le pourcentage d’adsorption augmente légèrement de 97% à 99% pour la SBA-15-F et de 95% à 98% pour le Co₃O₄ mésoporeux. En effet la quantité plus importante de l’adsorbant a fourni plus de ligands à la surface de la silice de l’oxyde de cobalt mésoporeux, ce qui facilite la capture du Pb(II), et ainsi entraîne un pourcentage d’adsorption plus élevé avec une concentration de résidus plus faible en Pb(II)[68].

c. Effet de la concentration de l’ion métallique (adsorbat)

Nous avons étudié l’influence de la concentration initiale en ion métallique sur les quantités adsorbées sur les différents adsorbants synthétisés. Les tests ont été réalisés en utilisant deux concentrations initiales en ion métallique 20 et 40 mg/l, à température ambiante (25°C±2), à pH de la solution obtenue et pendant 3 heures de contacte.

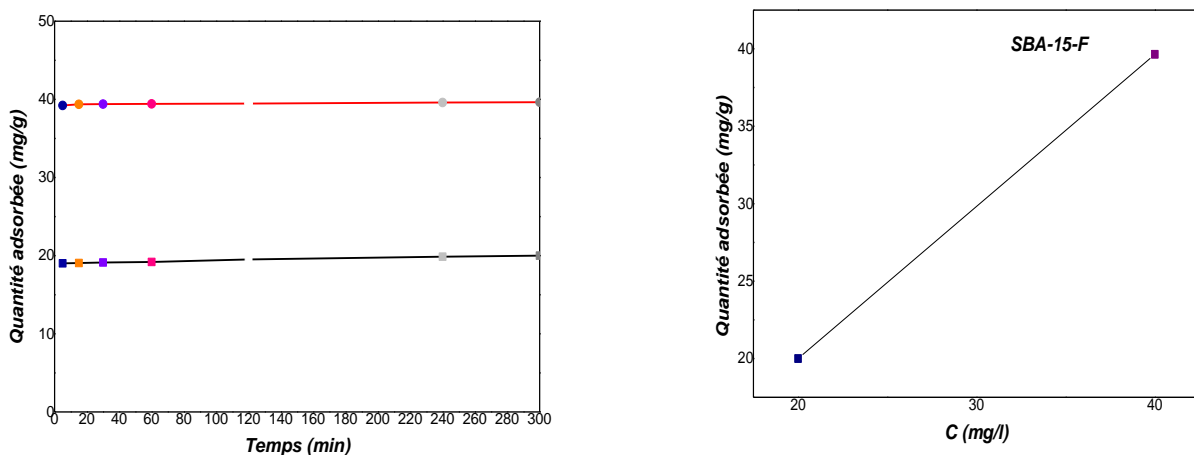


Figure III.6 : Quantité adsorbée en fonction de la concentration de l’ion métallique

L'effet de la concentration initiale en métal (**Figure III.6**) montre une diminution dans le pourcentage d'adsorption (100% pour 20 mg/l et 98% pour 40 mg/l en métal) par contre la capacité d'adsorption (q_{ads}) augmente avec une concentration croissante du métal. A une concentration en métal plus élevée, les ions métalliques entrent en compétition pour se lier aux sites actifs et diminuent ainsi le pourcentage d'élimination. D'autre part, l'augmentation de la concentration en métal favorise les forces motrices et, par conséquent, surmonte la résistance au transfert de masse, ce qui augmente l'adsorption des pores internes, ce qui signifie finalement que le métal est absorbé par gramme de nanocomposite[69].

III.4 Conclusion

Dans cette partie tu travail nous avons synthétisé des matériaux silicatés mésoporeux à savoir la SBA-15 et le Kit que nous avons par la suite fonctionnalisé par le 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ; nommés SBA-15-F et Kit-F. Nous avons aussi synthétisé l'oxyde de cobalt mésoporeux par la méthode hard templat. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX et BET. Nous avons étudié la capacité d'adsorption de ces métaux en utilisant comme polluant un métal lourd, le plomb, les résultats obtenus montrent :

- Les matériaux synthétisés sont tous mésoporeux,
- après fonctionnalisation la surface spécifique des matériaux silicatés mésoporeux diminue et la structure reste la même,
- une grande affinité des matériaux vis-à-vis le Pb (II) est enregistré. Notons que les quantités adsorbées sont nettement supérieures sur le SBA-15-F et le Co_3O_4 mésoporeux,
- la quantité d'adsorption du Pb (II) diminue considérablement en fonction de la masse de l'adsorbant. Au contraire le pourcentage d'adsorption augmente légèrement de 97% à 99% pour la SBA-15-F et de 95% à 98% pour le Co_3O_4 mésoporeux,
- l'augmentation de la concentration en métal favorise les forces motrices et par conséquent, surmonte la résistance au transfert de masse, ce qui augmente l'adsorption des pores internes, ce qui signifie finalement que le métal est absorbé par gramme de nanocomposite.

Références bibliographiques

- [1] S. J. Hawkes, "What is a heavy metal?," *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 11, p. 1374, 1997.
- [2] W. Peng, H. Li, Y. Liu, and S. Song, "A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 230, pp. 496-504, 2017.
- [3] U. Zulfiqar *et al.*, "Lead toxicity in plants: Impacts and remediation," *Journal of environmental management*, vol. 250, p. 109557, 2019.
- [4] M. Ahamed and M. K. J. Siddiqui, "Environmental lead toxicity and nutritional factors," *Clinical Nutrition*, vol. 26, no. 4, pp. 400-408, 2007.
- [5] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review," *Journal of environmental management*, vol. 92, no. 3, pp. 407-418, 2011.
- [6] S. Wadhawan, A. Jain, J. Nayyar, and S. K. Mehta, "Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, p. 101038, 2020.
- [7] Y. Wu *et al.*, "Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review," *Environmental pollution*, vol. 246, pp. 608-620, 2019.
- [8] B. Unnikrishnan, C.-W. Lien, H.-W. Chu, and C.-C. Huang, "A review on metal nanozyme-based sensing of heavy metal ions: Challenges and future perspectives," *Journal of Hazardous Materials*, p. 123397, 2020.
- [9] E. Vunain, A. Mishra, and B. Mamba, "Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review," *International journal of biological macromolecules*, vol. 86, pp. 570-586, 2016.
- [10] S.-W. Lv, J.-M. Liu, C.-Y. Li, N. Zhao, Z.-H. Wang, and S. Wang, "A novel and universal metal-organic frameworks sensing platform for selective detection and efficient removal of heavy metal ions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, p. 122111, 2019.
- [11] E. Binaeian, S. Maleki, N. Motaghedi, and M. Arjmandi, "Study on the performance of Cd²⁺ sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): optimization of the process by RSM technique," *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 15, pp. 2713-2728, 2020.
- [12] M. E. Mahmoud, N. A. Fekry, and M. M. El-Latif, "Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 679-691, 2016.
- [13] W. Zhang, X. Shi, Y. Zhang, W. Gu, B. Li, and Y. Xian, "Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 5, pp. 1745-1753, 2013.
- [14] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 9, pp. 3862-3875, 2013.
- [15] Y. Zhang, C. Y. Ang, M. Li, S. Y. Tan, Q. Qu, and Y. Zhao, "Polymeric prodrug grafted hollow mesoporous silica nanoparticles encapsulating near-infrared absorbing dye for potent combined photothermal-chemotherapy," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 6869-6879, 2016.
- [16] E. Binaeian and A. Heydarinasab, "Adsorption of BSA onto hexagonal mesoporous silicate loaded by APTES and tannin: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1664-1675, 2018.
- [17] E. Binaeian, M. Mottaghizad, A. H. Kasegari, and S. B. Zadvarzi, "Bovine serum albumin adsorption by Bi-functionalized HMS, nitrilotriacetic acid-amine modified hexagonal mesoporous silicate," *Solid State Sciences*, vol. 103, p. 106194, 2020.
- [18] E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M. J. Chaichi, and H.-a. Tayebi, "Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 1047-1055, 2016.
- [19] Y. Zhang *et al.*, "Polymer-coated hollow mesoporous silica nanoparticles for triple-responsive drug delivery," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 18179-18187, 2015.
- [20] E. Binaeian, A. Esfandyari, P. Valipour, A. Hoseinpour Kasegari, and S. Afrashteh, "Cadmium cation uptake through amine and acid post-functionalized Santa Barbara Amorphous materials; comprehensive adsorption studies," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 40, no. 3, p. e13548, 2021.
- [21] M. Z. Belhadj, "Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda," Université Mohamed Khider Biskra, 2017.
- [22] C. Leveque, "Ecosystèmes aquatique," 1996.

- [23] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [24] C. CLAUDE, "Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus. Ed," *Marketing SA Paris*, 1999.
- [25] J. Brignon, L. Malherbe, and S. Soleille, "Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau-Fiches de données technico-économiques. Rapport final," INERIS DRC-MECO-2004-595202005.
- [26] L. Galsomies, D. Savanne, M. Letrouit, S. Ayrault, and B. Charre, "Retombées atmosphériques de métaux en France: estimation par dosage dans des mousses. Campagne 1996," *ADEME éditions*, 1999.
- [27] M. Sammut, "Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique-Approche de l'impact toxicologique des poussières," Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 2007.
- [28] T. Vengris, R. Binkien, and A. Sveikauskait, "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent," *Applied Clay Science*, vol. 18, no. 3-4, pp. 183-190, 2001.
- [29] E. Koller, "Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD," ed: Avril, 2005.
- [30] I. Nduwayezu, "Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements," 2010.
- [31] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté," *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [32] M. A. BELAYACHI, "ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR ADSORPTION, ELECTROCOAGULATION, FENTON."
- [33] F. Bouchemal and S. Achour, "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 6, 2007.
- [34] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Côte d'Azur, 2016.
- [35] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of colloid and interface science*, vol. 47, no. 3, pp. 755-765, 1974.
- [36] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403, 1918.
- [37] M. M. Haring, "Colloid and capillary chemistry (Freundlich, Herbert)," ed: ACS Publications, 1926.
- [38] A. Slygin and A. Frumkin, "Acla Physicocbim," *URSS*, vol. 3, p. 791, 1935.
- [39] J. Lachaize, "Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction," 2004.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [41] Z. Al-Qoddah and R. Shawabkah, "Production and Characterization of Granular Activated Carbon from Activated Sludge [Brazilian Journal Chem. Eng. Vol. 26]," *São Paulo: Brazil*, 2009.
- [42] M. Whittaker and L. Grindstaff, "Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder," ed: Google Patents, 1974.
- [43] S. K. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [44] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.
- [45] J. S. Beck *et al.*, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834-10843, 1992.
- [46] C. Kresge and M. Leonowicz, "w. J. Roth, JC Vartuli and JS Beck," *Nature*, vol. 359, p. 710, 1992.
- [47] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The preparation of alkyltriethylammonium-kaneinite complexes and their conversion to microporous materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 4, pp. 988-992, 1990.
- [48] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, and H. Gies, "Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41," *Microporous Materials*, vol. 6, no. 5-6, pp. 375-383, 1996.
- [49] P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 321-323, 1994.
- [50] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *science*, vol. 267, no. 5199, pp. 865-867, 1995.
- [51] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants," *Science*, vol. 269, no. 5228, pp. 1242-1244, 1995.

- [52] S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, "Non-ionic surfactant assembly of ordered, very large pore molecular sieve silicas from water soluble silicates," *Chemical Communications*, no. 17, pp. 1661-1662, 2000.
- [53] Q. Huo *et al.*, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 317-321, 1994.
- [54] Q. Huo, "D. I. Margolese, G. D. Stucky," *Chem. Mater*, vol. 8, p. 1147, 1996.
- [55] D. Zhao *et al.*, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *science*, vol. 279, no. 5350, pp. 548-552, 1998.
- [56] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. Shin, "Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 45, pp. 17718-17721, 1996.
- [57] C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, "Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer," *Chemical Communications*, no. 7, pp. 575-576, 2000.
- [58] J.-L. Blin, A. Léonard, and B.-L. Su, "Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS," *Chemistry of materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3542-3553, 2001.
- [59] A. Sayari and S. Hamoudi, "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3151-3168, 2001.
- [60] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 20, pp. 3216-3251, 2006.
- [61] M. L. Martínez, M. B. G. Costa, G. A. Monti, and O. A. Anunziata, "Synthesis, characterization and catalytic activity of AlSBA-3 mesoporous catalyst having variable silicon-to-aluminum ratios," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 144, no. 1-3, pp. 183-190, 2011.
- [62] I. REKKAB-nee-HAMMOUMRAOUI, "Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques."
- [63] Y. R. F. DALI, "SYNTHESE DE PROPARGYLAMINES PAR DES CATALYSEURS Au-Co SUPPORTES SUR CeO2."
- [64] S. Samanta and R. Srivastava, "Simultaneous determination of epinephrine and paracetamol at copper-cobalt oxide spinel decorated nanocrystalline zeolite modified electrodes," *Journal of colloid and interface science*, vol. 475, pp. 126-135, 2016.
- [65] H. Azzi, L. Chérif, and S. Siffert, "Gold catalysts supported on cerium-modified mesoporous zirconia for total toluene oxidation. Effect of Ce/Zr molar ratio," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 47, no. 3, pp. 1009-1019, 2021.
- [66] D. H. Lee and H. Moon, "Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites," *Korean journal of chemical engineering*, vol. 18, no. 2, pp. 247-256, 2001.
- [67] R. BOURI, "Élimination de Métaux Lourds sur Matériaux Mésoporeux," 19-06-2019.
- [68] T. K. Sen and M. V. Sarzali, "Removal of cadmium metal ion (Cd²⁺) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al₂O₃): A kinetic and equilibrium study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, no. 3, pp. 256-262, 2008.
- [69] H. F. Heiba, A. Taha, A. R. Mostafa, L. A. Mohamed, and M. A. Fahmy, "Synthesis and characterization of CMC/MMT nanocomposite for Cu²⁺ sequestration in wastewater treatment," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 9, pp. 1844-1853, 2018.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ils existent plusieurs techniques pour l'élimination de la pollution des eaux usées chargées en métaux lourds, mais les procédés naturels n'ont pas des problèmes sur l'environnement parce que ces procédés utilisent la matière naturelle. L'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement le plus utilisée pour enlever les composés organiques en général dans l'eau.

Dans ce but que nous avons synthétisé des matériaux silicatés mésoporeux à savoir la SBA-15 et le Kit, nous les avons par la suite fonctionnalisés par le 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ; nommés SBA-15-F et Kit-F. Nous avons aussi synthétisé l'oxyde de cobalt mésoporeux par la méthode hard templat. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX et BET. La capacité d'adsorption de ces matériaux en utilisant comme polluant un métal lourd, le plomb, les résultats obtenus montrent :

- Les matériaux synthétisés sont tous mésoporeux,
- Après fonctionnalisation la surface spécifique des matériaux silicatés mésoporeux diminue et la structure reste la même.
- Une grande affinité des matériaux mésoporeux vis-à-vis le Pb (II) est enregistrée. Notons que les quantités adsorbées sont nettement supérieures sur le SBA-15-F et le Co_3O_4 mésoporeux.
- La quantité d'adsorption du Pb (II) diminue considérablement en fonction de la masse de l'adsorbant. Au contraire le pourcentage d'adsorption augmente légèrement de 97% à 99% pour la SBA-15-F et de 95% à 98% pour le Co_3O_4 mésoporeux.
- L'augmentation de la concentration en métal favorise les forces motrices et par conséquent, surmonte la résistance au transfert de masse, ce qui augmente l'adsorption des pores internes, ce qui signifie finalement que le métal est absorbé par gramme de nanocomposite.

Résumé

La pollution des eaux par les métaux lourds l'un des problèmes majeurs à résoudre dans les pays industrialisés. Diverses méthodes classiques sont utilisées pour éliminer les métaux lourds des eaux existant.

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés au procédé d'adsorption des métaux lourds, qui consiste à faire le traitement avec les matériaux mésoporeux.

On étudie l'évaluation de l'effet de certains paramètres opératoires sur la quantité d'adsorption (Effet du matériau, support et concentration initiale du métal).

une grande affinité des matériaux mésoporeux vis-à-vis le Pb (II) est enregistré. Notons que les quantités adsorbées sont nettement supérieures sur le SBA-15-F et le Co_3O_4 par rapport au Kit mésoporeux.

La quantité d'adsorption du Pb (II) diminue considérablement en fonction de la masse de l'adsorbant.

Au contraire le pourcentage d'adsorption augment légèrement de 97% à 99% pour la SBA-15-F et de 95% à 98% pour le Co_3O_4 mésoporeux.

Mots clés : Adsorption, pollution d'eau, Métaux lourds, matériaux mésoporeux.

Abstract

Water pollution by heavy metals one of the major problems to be solved in the countries industrialized. Various conventional methods are used to remove heavy metals from existing water.

As part of this thesis, we are interested in the heavy metal adsorption process, which consists of treating with mesoporous materials.

We are studying the evaluation of the effect of certain operating parameters on the amount of adsorption (Effect of material, support and initial metal concentration).

a high affinity of the mesoporous materials with respect to Pb (II) is recorded. It should be noted that the adsorbed quantities are markedly higher on SBA-15-F and Co_3O_4 compared to the mesoporous kit.

The amount of adsorption of Pb (II) decreases considerably depending on the mass of the adsorbent.

On the contrary, the adsorption percentage increased slightly from 97% to 99% for SBA-15-F and from 95% to 98% for mesoporous Co_3O_4 .

Keywords: Adsorption, water pollution, Heavy metals, mesoporous materials.

ملخص

تلوث المياه بالمعادن الثقيلة من المشاكل الرئيسية التي يجب حلها في الدول للصناعية. تستخدم طرق تقليدية مختلفة لإزالة المعادن الثقيلة الموجودة بالمياه.

كجزء من هذه الأطروحة، نحن مهتمون بعملية امتصاص المعادن الثقيلة، والتي تتم عن طريق المعالجة بالمواد المسامية.

نحن ندرس تقييم تأثير معاملات تشغيل معينة على كمية الامتزاز (تأثير المادة، الداعم والتركيز الابتدائي للمعادن).

تم تسجيل تقارب كبير من المواد المسامية فيما يتعلق بالخصائص (II). وتجدر الإشارة إلى أن الكميات الممتصة أعلى بشكل ملحوظ في SBA-15-F و Co_3O_4 .

تتناقص كمية امتصاص الخصائص (II) بشكل كبير اعتماداً على كتلة المادة الماصة. على العكس من ذلك زادت نسبة الامتزاز بشكل طفيف من 97% إلى 99% لـ SBA-15-F ومن 95% إلى 98% لـ Co_3O_4 .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، تلوث المياه، المعادن الثقيلة، المواد المسامية.