

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université d'Ain-Temouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécaniques



Projet de fin d'études :

Pour l'obtention du **Diplôme de Master GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Spécialité : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

Thème :

Synthèse de matériaux pour la dépollution de l'eau.

Présenté Par :

Mr CHIRAIRA CHALLENGE

Mr SANDE TAKUDZWA NICKY

SOUTENU LE : 26/06/2023

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

PRESIDENT : Mme Belkadem Fatima

M C B UAT.B.B (Ain Temouchent)

EXAMINATEUR : Mme Bachir Cherifa

Pr UAT.B.B (Ain Temouchent)

ENCADREUR : Mme Azzi Hajer

M C A UAT.B.B (Ain Temouchent)

Année universitaire 2021/2023

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier le Dieu Tout-Puissant qui nous a donné le courage et la force de réaliser notre travail.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de chimie de l'Université d'Ain Temouchent, sous la direction de **Monsieur BELARBI Lahcen** et aussi au laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique de Tlemcen sous la direction de **ZIANI Cherif**

Dans ces quelques lignes, nous tenons à remercier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail.

Nos plus grands remerciements vont à notre superviseur **Mme AZZI Hajer** pour son grand effort et son soutien tout au long de cette recherche. Sa patience et ses sacrifices pour nous maintenir toujours sur la bonne voie, ont permis à notre travail d'être un succès.

Nos sincères remerciements à :

Mme BELKADEM Fatima : Maître de Conférences à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur de présider le jury.

Mme MERIEM Merabtene : Maître de Conférences à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nos sincères remerciements vont aux ingénieurs du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique : **Mme MOKRI Fatima** et **Mr NEGADI Soufiane**.

Nous remercions également les ingénieurs du laboratoire des doctorats de l'université d'Ain Temouchent : **Mme BAKADA Wahiba** et **Mme AMARAOUI Behria**.

Nos remerciements vont également à **Kenza Drissi**, doctorante, pour son aide et son soutien dans la réalisation des expériences de laboratoire.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir consacré du temps à l'évaluation de notre projet final.

Enfin, nos sincères remerciements à tout le corps enseignant de l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent en général, et ceux du Département de Génie des Procédés en particulier.

Dedication

We dedicate this thesis to:

First and foremost, our families and loved ones who have been an inspiration with all their sacrifices, encouragement, cooperation, and the confidence they have put in us to succeed in our studies.

Also, a special feeling of gratitude to our many friends who never ceased to give us moral support in difficult moments.

We also dedicate this work to the entire community of foreign students and fellow students in the department of Process Engineering for we have shared a great experience together.

Lastly but not least, all our teachers who have contributed to our training throughout the entire course. Their eloquence, and devotion is unmatched and we are forever grateful for the parts they played in guiding us to achieve our dreams.

Dédicace

Nous dédions ce travail à :

Tout d'abord, à nos familles et à nos proches qui ont été une source d'inspiration avec tous leurs sacrifices, leurs encouragements, leur coopération et la confiance qu'ils nous ont accordée pour réussir nos études. Aussi, un sentiment spécial de gratitude envers nos nombreux amis qui n'ont jamais cessé de nous apporter un soutien moral et un rocher dans les moments difficiles.

Nous dédions également ce travail à l'ensemble de la communauté des étudiants étrangers et aux autres étudiants du département de génie des procédés, car nous avons partagé une grande expérience ensemble.

Enfin, tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation tout au long du cursus. Leur éloquence et leur dévouement sont inégalés et nous apprécierons toujours ce qu'ils ont fait en nous guidant vers la réalisation de nos rêves. Nous sommes vraiment avec toujours reconnaissant.

تجريدي:

يتم إطلاق المعادن الثقيلة في الماء من قبل الصناعات المختلفة. يمكن أن تكون سامة أو مسرطنة وتسبب مشاكل خطيرة للإنسان. المعادن الثقيلة من مياه الصرف مشكلة خطيرة والنظم الإيكولوجية المائية. ولذلك فإن إزالة

من هذا المنظور ، نحن مهتمون بتركيب المواد ذات الإمكانيات الكبيرة للتخلص من هذا

النوع من الملوثات عن طريق الا متصاص

، والتي قمنا بتشغيلها بعد ذلك SBA-15 قمنا بتصنيع مادة السيليكا متوسطة المسام ،

بمركبين مختلفين من المركبات العضوية المعدنية ،

APTES و caprolactone

قمنا أيضًا بتقييم قدرة امتصاص هذه المواد لإزالة تلوث المياه بالمعادن الثقيلة. لقد قمنا

أيضًا بتحسين معايير تشغيل معينة للاحتفاظ بالمعادن الثقيلة

تم تسجيل تقارب أعلى للمواد المصنعة (Pb (II) مقارنة مع (Hg (II) يظهر تأثير زيادة

تركيز الملوث (Pb (II) ، (Hg (II) انخفاضًا في قدرة الا متصاص

بعد تشغيل SBA-15

، تتمتع المميزات بقدرة عالية على الاحتفاظ بالرصا ص ، بغض

النظر عن تركيز الملوثات الممتصة

كما أظهرت مادة الامتصاص SBA-15-A

أفضل معدل امتصاص ، مهما كان الملوث

الامتزاز ، المسامية المواد ، الثقيلة المعادن ، التلوث :المفتاحية الكلمات

Résumé :

Les métaux lourds sont rejetés dans l'eau par diverses industries. Ils peuvent être toxiques ou cancérigènes et causer de graves problèmes pour l'homme et les écosystèmes aquatiques. L'élimination des métaux lourds des eaux usées est donc un problème sérieux. Dans cette optique, nous nous intéressons à la synthèse de matériaux présentant un potentiel important pour l'élimination de ce type de polluants par adsorption. Nous avons synthétisé un matériau de silice mésoporeuse, le SBA-15, que nous avons ensuite fonctionnalisé avec deux composés organométalliques différents, l'APTES et la 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane. Nous avons également évalué la capacité d'adsorption de ces matériaux pour la décontamination de l'eau par les métaux lourds. Nous avons également optimisé certains paramètres de fonctionnement pour la rétention des métaux lourds. Une plus grande affinité des matériaux synthétisés pour le Pb (II) a été enregistrée par rapport au Hg (II). L'effet de l'augmentation de la concentration du polluant Hg (II), Pb (II), montre une diminution de la capacité d'adsorption. Après fonctionnalisation du SBA-

15, les adsorbants présentent une capacité élevée de rétention du plomb, quelle que soit la concentration du polluant adsorbé. L'adsorbant SBA-15-A a également montré le meilleur taux d'adsorption, quel que soit le polluant et sa concentration.

Mots-clés : pollution, métaux lourds, matériaux mésoporeux, adsorption.

Abstract:

Heavy metals are released into water by various industries. They can be toxic or carcinogenic in nature, and cause serious problems for humans and aquatic ecosystems. Removing heavy metals from wastewater is therefore a serious problem. To this end, we are interested in the synthesis of materials with significant potential for the removal of this type of pollutant by adsorption.

We synthesized a mesoporous silica material, SBA-15, which we then functionalized with two different organometallic compounds, 3-aminopropyl tri-ethoxysilane (APTES) and 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane. We also evaluated the adsorption capacity of these materials for heavy metal decontamination of water. We also optimized certain operating parameters for heavy metal retention. A greater affinity of the synthesized materials for Pb (II) was recorded in comparison with Hg (II). The effect of increasing the concentration of the pollutant Hg (II), Pb (II), shows a decrease in adsorption capacity. After functionalization of SBA-15, the adsorbents show a high lead retention capacity, irrespective of the concentration of the adsorbed pollutant. The SBA-15-A adsorbent also showed the best adsorption rate, whatever the pollutant and its concentration.

Keywords: pollution, heavy metals, mesoporous materials, adsorption.

Sommaire

Remerciements	ii
Dedication	iii
Dédicace	iv
تجريدی:	v
Résumé :	v
Abstract:	vi
I-Introduction Générale	xiv
Références	xvi
Chapitre I : Rappel Bibliographique	xviii
I-1 Introduction	19
I-2 Pollution de l'environnement	19
I-3 La pollution de l'eau	20
I-4 Métaux lourds.....	23
I-4-1 Impacts des métaux lourds sur la santé humaine	24
I-4-2 Les sources de métaux lourds	26
I-4-2-1 Sources naturelles.....	26
I-4-2-2 Sources anthropiques	26
I-4-3 Normes des métaux lourds.....	28
I-5 Techniques d'élimination des métaux lourds (Remédiations du problème).....	28
I-6 Adsorption	33
I-6-1 Phénomène d'Adsorption.....	33
I-6-2 Principe de l'adsorption	34
I-6-3 Types d'Adsorption	34
I-6-3-1 Adsorption Physique (Physisorption).....	34
I-6-3-2 Adsorption Chimique (Chimisorption)	34
I-6-4 Description du mécanisme d'adsorption	35
I-6-5 Paramètres d'Adsorption	36
I-6-5-1 Temps de contact	36
I-6-5-2 pH.....	36
I-6-5-3 Effet de la concentration en ions métalliques	37
I-6-5-4 Effet de la concentration en adsorbant.....	37
I-6-5-5 Effet de la force ionique	37

I-6-5-6 La température du milieu réactionnel.....	38
I-7 Isothermes d'adsorption.....	38
I-8 Matériaux utilisés dans l'adsorption des métaux lourds	40
I-8-1 Matériaux mésoporeux ordonnés.....	41
I-8-1-1 Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)	44
I-8-2 Matériaux mésoporeux fonctionnalisés	44
I-8-3 Fonctionnalisation de SBA-15 par le (3-aminopropyl) tri-éthoxysilane (APTES) ..	47
I-8-4 Fonctionnalisation de SBA-15 par la Caprolactone	48
I-9 Conclusion.....	49
References	50
Chapitre II : Partie expérimentale	60
II-1 Introduction	61
II-2 Produits et matériaux utilisés	61
II-2-1 Produits utilisés	61
II-2 Synthèse des matériaux.....	61
II-2-1 Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15.....	61
II-2-2 Fonctionnalisation du SBA-15	62
II-2-3 Caractérisation des matériaux préparés	63
II-2-3-1 Diffraction des Rayons X (DRX)	63
II-2-3-2 Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET).....	66
II-2-3-3 Spectroscopie infrarouge (IR).....	70
II-3 Adsorption des métaux lourds.....	70
II-3-1 Adsorption mode opératoire	70
II-3-2 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA).....	71
II-3-2-1 Analyse.....	71
II-3-3 Spectroscopie UV-Visible:	73
Références	74
Chapitre III : Résultats et discussion	75
III-1 Introduction.....	76
III-2 Résultats.....	76
III-2-1 Analyse structurale par diffraction de rayons X	76
III-2-2 Analyse structurale par Infra-Rouge.....	77
III-2-3 : Etude par adsorption d'azote des matériaux synthétisés	78
III-3 Adsorption	79

III-3-1 Résultats	80
III-3-1-1 Effet du temps de contact	80
III-3-1-2 Effet de la concentration initiale en métaux ioniques (adsorbat)	81
III-3-1-3 Effet du type de l'adsorbant	84
III-4 Conclusion	86
References	87
Conclusion Générale	88

Liste des figures

Figure I- 1: illustrant le flux de métaux lourds et leur migration trans-sphérique dans un processus naturel (Inamuddin et al., 2021)	26
Figure I- 2: Sources anthropiques de métaux lourds dans l'environnement (Inamuddin et al., 2021)	27
Figure I- 3: Sources d'ions de métaux lourds dans l'eau à l'origine de graves problèmes de santé (Patra & Swain, 2022).....	27
Figure I- 4: Les termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012)	33
Figure I- 5: Mécanisme d'adsorption (Manole, 2007)	36
Figure I- 6: Les différents types d'isothermes d'adsorptions (Rahman et al., 2019).....	39
Figure I- 7 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via le greffage synthétique directe (Tanev & Pinnavaia, 1995).	46
Figure I- 8 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via la Co-condensation (Tanev & Pinnavaia, 1995).....	46
Figure I- 9: Représentation schématique de SBA-15/APTES (Liou et al., 2022).....	47
Figure I- 10 : 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Sisson et al., 2013)	48
Figure II- 1 : Synthèse de SBA-15 calcinée	62
Figure II- 2 : (a) La structure du SBA-15. (b) Le cadre du SBA-15. (c) Le modèle de cluster du SBA-15 (Liu & Wang, 2018).....	62
Figure II- 3: Diffractogramme des rayons X.....	64
Figure II- 4: Principe de la loi de Bragg (Frédéric et al., 2014; Zeggai, Fatima Zohra, 2016) ...	65
Figure II- 5: Diffractomètre Rigaku miniflex 600.....	66
Figure II- 6: Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C.	68
Figure II- 7 : Appareil micromeritics NOVA 1000e.....	69
Figure II- 8 : Spectromètre à transformée de Fourier « Agilent Technologies Cary 600 séries FTIR Spectromètre ».....	70
Figure II- 9 : Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyte 300.....	72
Figure II- 10: Courbe d'étalonnage d'ion Pb (II)	72

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Liste des types de polluants rejetés par les différentes sources qui composent les déchets industriels et municipaux (Madhav et al., 2022).....	20
Tableau I- 2: Classification périodique des éléments (Smail, Boutaleb, 2021).	23
Tableau I- 3: Un résumé des effets des métaux lourds sur la santé humaine (Madhav et al., 2022)	25
Tableau I- 4: Norme en matière de métaux lourds (Moumin Aden, 2020).....	28
Tableau I- 5 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement des eaux usées (Crini & Lichtfouse, 2019).....	29
Tableau I- 6: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption (Smail, Boutaleb, 2021)	35
Tableau I- 7: Quelques exemples de familles de silices mésoporeuses (Smail, Boutaleb, 2021).....	43
Tableau II- 1: Caractéristiques des différents produits chimiques.....	61
Tableau II- 2 : Paramètres de mesure d'absorption atomique d'ion métallique (Pb).	73
Tableau III- 1 : Caractéristiques texturales des matériaux synthétisés.....	78

Abréviations

SBA : Santa Barbara Amorphe.

SBA-15-A : SBA-15 fonctionnalisé par APTES.

SBA-15-C : SBA-15 fonctionnalisé par 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane

Hg: Mercure

Cd: Cadmium

Pb: Plomb

Al: Aluminium

As: Arsenic

Ni : Nickel

Mn : Manganèse

Cu : Cuivre

Cr : Chrome

Hg²⁺ : Ion Mercurique

Pb²⁺ : Ion Plomb

Cd²⁺ : Ion Cadmium

Cr³⁺ : Ion Chrome

Zn²⁺ : Ion Zinc

Ni²⁺ : Ion Nickel

OMS : Organisation mondiale de la santé

EPA : L'Agence Américaine de Protection de l'Environnement

OMSs : matériaux de Silice Mésoporeuse Ordonnée

pH : Potentiel hydrogène

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

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 ou mg/L).

v: Volume

m: Masse

L : Litre

g: Gramme

BET : Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.

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/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

d : Diamètre moyen

IR : Infrarouge

I-Introduction Générale

L'augmentation récente de la demande de ressources en métaux lourds a entraîné le rejet d'ions de métaux lourds dans l'environnement par les industries chimiques, à savoir les peintures et les revêtements, ainsi que par les industries minières, métallurgiques extractives et autres [1]. La toxicité et la non-biodégradabilité des ions de métaux lourds sont dangereuses pour la santé humaine et causent de graves problèmes environnementaux [2]. Les ions de mercure Hg (II) et de plomb Pb (II) sont considérés comme les ions de métaux lourds les plus toxiques. Le mercure est une neurotoxine qui peut affecter le système nerveux central et peut également provoquer des maladies pulmonaires si la concentration limite est dépassée [3] cité par [4]. Dans le corps humain, le Pb (II) peut se complexer avec divers groupes fonctionnels de protéines et d'enzymes, perturbant ainsi les fonctions physiologiques de l'organisme [5], [6]. En raison des effets négatifs de ces ions, les chercheurs se sont fortement concentrés sur l'élimination sélective du Hg (II) et du Pb (II) des sources d'eau. Diverses méthodes de traitement ont été mises au point pour décontaminer les ressources aquatiques en éliminant les ions de métaux lourds [7]. 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 [8].

En raison des propriétés uniques des nanomatériaux, notamment leur surface spécifique élevée et leur capacité à éliminer efficacement les ions, qui peut être considérablement améliorée, une large gamme de nanomatériaux fonctionnels, y compris le chitosan [9], échafaudages métallo-organiques [10], [11], nano-silice [12] et nanocomposites à base de carbone [13] ont été utilisées pour la sorption efficace du Hg (II) et du Pb (II). Silice mésoporeuse ordonnée SBA-15, préparée par chimie sol-gel [14], présente un intérêt particulier pour les chercheurs et a été étudiée comme polyvalente pour l'administration de médicaments et de gènes. [15], adsorption [16], [17] et la catalyse [18]. Elle offre de nombreux avantages pour les applications d'adsorption en raison de la taille réglable de ses pores, de sa bonne stabilité et de sa surface spécifique élevée. En outre, étant donné le grand nombre de groupes silanols à la surface de la silice, le matériau peut être facilement modifié avec des groupes fonctionnels par un traitement au silane. [19], [20].

La performance d'adsorption de la silice mésoporeuse peut être améliorée en utilisant des fonctionnalités de complexation pour modifier le squelette de la silice afin d'adsorber les ions de métaux lourds.

Dans ce travail, nous avons synthétisé un matériau de silice mésoporeuse, la SAB-15, et l'avons ensuite fonctionnalisée avec du 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) utilisé comme organosilane pour amener les fonctions (NH₂) sur la surface, et également avec 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane sur les parois des pores de la structure des tamis moléculaires de silice mésoporeuse préformés [21].

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote et spectroscopie infrarouge. La capacité d'adsorption des matériaux synthétisés a été étudiée et testée par adsorption de métaux lourds, Pb et Hg.

Cette recherche est divisée en trois chapitres :

Le chapitre 1 donne des informations générales sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement, avec une référence particulière au plomb et au mercure. Des généralités sur le phénomène d'adsorption sont présentées, ainsi que des modèles d'isothermes d'adsorption.

Le **chapitre 2** décrit les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés pour préparer la silice mésoporeuse (SBA-15) ainsi que pour la fonctionnaliser. Il décrit également les méthodes de caractérisation utilisées et les principes qui les sous-tendent.

Le **chapitre 3** examine les caractéristiques texturales et structurales des matériaux synthétisés, leur application à l'adsorption des métaux lourds, ainsi que l'interprétation des graphiques d'isothermes d'adsorption obtenus.

Références

- [1] S. J. Hawkes, “What Is a ‘Heavy Metal’?,” *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 11, p. 1374, Nov. 1997, doi: 10.1021/ed074p1374.
- [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, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064.
- [3] C. Namasivayam and K. Kadirvelu, “Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith,” *Carbon*, vol. 37, no. 1, pp. 79–84, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00189-4.
- [4] Renu, M. Agarwal, and K. Singh, “Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review,” *Journal of Water Reuse and Desalination*, vol. 7, no. 4, pp. 387–419, Dec. 2017, doi: 10.2166/wrd.2016.104.
- [5] M. Ahamed and Mohd. K. J. Siddiqui, “Environmental lead toxicity and nutritional factors,” *Clinical Nutrition*, vol. 26, no. 4, pp. 400–408, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.clnu.2007.03.010.
- [6] U. Zulfiqar *et al.*, “Lead toxicity in plants: Impacts and remediation,” *Journal of Environmental Management*, vol. 250, p. 109557, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109557.
- [7] 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, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [8] 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, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101038.
- [9] W. J. Mwegoha and M. W. Lema, “Assessment of Effectiveness of Watermelon Rinds on Removing Copper (II) Ions from Synthesized Wastewater”.
- [10] 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, Oct. 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1655056.
- [11] 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, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122111.
- [12] S. Rai, M. Guin, A. De, and N. B. Singh, “Functionalized Nanomaterials: Basics, Properties and Applications,” in *ACS Symposium Series*, C. Verma, C. M. Hussain, and M. A. Quraishi, Eds., Washington, DC: American Chemical Society, 2022, pp. 27–66. doi: 10.1021/bk-2022-1418.ch002.
- [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,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 5, pp. 1745–1753, 2013, doi: 10.1039/C2TA00294A.
- [14] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, “Synthesis of mesoporous silica nanoparticles,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, p. 3862, 2013, doi: 10.1039/c3cs35405a.
- [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 Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 6869–6879, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00376.
- [16] F. Bazzaz, E. Binaeian, A. Heydarinasab, and A. Ghadi, “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, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.04.001.
- [17] E. Binaeian, S. Babaei Zadvarzi, and D. Yuan, “Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 150–162, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.158.
- [18] E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M. J. Chaichi, and H. 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, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.appt.2016.03.012.
- [19] E. Binaeian, A. Esfandyari, P. Valipour, A. Hoseinpour Kasgary, and S. Afrashteh, “Cadmium cation uptake through amine and acid post-functionalized Santa Barbara Amorphous materials; comprehensive adsorption studies,” *Environ. Prog. Sustainable Energy*, vol. 40, no. 3, May 2021, doi: 10.1002/ep.13548.
- [20] Y. Zhang *et al.*, “Polymer-Coated Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Triple-Responsive Drug Delivery,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 18179–18187, Aug. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05893.
- [21] A. Walcarius and C. Delacôte, “Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 547, no. 1, pp. 3–13, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.aca.2004.11.047.

Chapitre I :

Rappel Bibliographique

I-1 Introduction

L'élimination des ions métalliques toxiques des écoulements industriels a acquis un grand intérêt en raison de leurs effets nocifs de longue date sur la santé humaine et l'environnement [22], [23]. Ainsi, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés et matériaux pour éliminer ces contaminants de manière efficace. Il existe plusieurs méthodes conventionnelles telles que l'extraction par solvant [24], la séparation par membrane [25], l'échange d'ions [26], l'osmose inverse [27], la précipitation [28] et l'électrolyse [29], etc. ont été appliquées pour l'élimination des ions de métaux lourds des eaux usées. Cependant, l'adsorption par des adsorbants solides poreux est considérée comme l'une des méthodes les plus rentables, simples et compétentes parmi toutes les méthodes susmentionnées.

Ce rappel bibliographique est axé sur la pollution par les métaux lourds et sur l'une des techniques les plus efficaces dans leur élimination que nous avons-nous-même utilisé dans notre étude à savoir, l'adsorption.

Il nous a paru aussi important de faire un rappel bibliographique sur une catégorie des matériaux qui ont prouvé leur pouvoir d'adsorption, matériaux mésoporeux fonctionnalisés, que nous avons synthétisés et évalués dans ce domaine.

I-2 Pollution de l'environnement

La pollution est la dégradation ou la destruction de la biosphère ou de l'écosystème par l'introduction, d'entités (physiques, chimiques ou biologiques), ou de radiations altérant le fonctionnement de l'écosystème. La pollution a des effets directs et importants sur la santé et la biosphère, comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la Terre et son écosystème.

Il existe quatre grandes catégories de pollution environnementale à savoir :

- Pollution de l'air
- Pollution du sol terrestre
- Pollution de l'eau.
- Pollution thermique [30]

Aussi importantes que soient toutes ces pollutions, la pollution de l'eau et sa dépollution constituent une préoccupation supplémentaire et une question de sensibilisation dans le cadre de cette thèse.

I-3 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau dans laquelle des polluants sont rejetés par des industries telles que l'exploitation minière, la sidérurgie, l'industrie pétrolière, les usines chimiques, l'industrie pharmaceutique, la transformation des aliments et les usines de papier et de textile est l'un des principaux problèmes rencontrés par les pays du monde [31]–[35]. Différentes industries libèrent une variété de polluants, y compris des composés chimiques, des substances toxiques, des composés volatils, des substances radioactives et des métaux lourds (tableau I-1) qui modifient l'état physico-chimique des masses d'eau, affectant directement et indirectement les organismes vivants [36], [37]. Le secteur industriel consomme une grande quantité d'eau et produit finalement un énorme volume de rejets d'eaux usées qui contiennent des polluants inorganiques et organiques et des déchets solides et liquides [38], [39].

Les polluants inorganiques comme l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le nickel (Ni), le mercure (Hg), le cobalt (Co), le vanadium (V), le plomb (Pb), etc. sont toxiques et ne peuvent pas être éliminés facilement.

Certains minéraux sont nécessaires à un faible niveau pour la santé humaine ; cependant, ils sont toxiques à des doses plus élevées et appartiennent au type de polluants inorganiques toxiques [37]

Tableau I- 1: Liste des types de polluants rejetés par les différentes sources qui composent les déchets industriels et municipaux [40].

Type d'industries	Polluant organique	Polluant inorganique
Déchets industriels		
Industrie du papier et de la pâte à papier	<ul style="list-style-type: none"> Déchets lignocellulosiques, cellulose, lignine, phénols, tanins, résines et acides gras 	<ul style="list-style-type: none"> Ferreux, magnésium, zinc, cuivre, nickel

Industries textiles	<ul style="list-style-type: none"> • Matière organique 	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate, sulfure, chlorure, calcium, magnésium
Transformation des aliments	<ul style="list-style-type: none"> • Matière organique (protéines, glucides, lipides), Carbone organique, Pathogène, Huile, graisse en suspension 	<ul style="list-style-type: none"> • Azote, phosphore, potassium, • Calcium, fer, aluminium
Exploitation minière	<ul style="list-style-type: none"> • Matière organique • Carbone organique 	<ul style="list-style-type: none"> • Acide chlorhydrique, Sulfure d'hydrogène, Matières en suspension, métaux (plomb, thallium, nickel, mercure, arsenic, arsénite, cadmium)
Industrie pétrolière et usines chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Huile, phénol, Naphtha, Mercaptans, graisse, Benzène, Dibenzo-pdioxines et dibenzofuranes, chlorés 	<ul style="list-style-type: none"> • Composés de plomb, cyanure, sulfate, mercure, nickel, zinc
Industrie pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbateurs endocriniens, stéroïdes, vitamines, Acétone, Chlorhydrate d'hydralazine, 	<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure, halogénures, arsénite, métaux, nitrates

	Médicaments et antibiotiques	
Industrie du fer et de l'acier	<ul style="list-style-type: none"> • Matière organique, huile, benzène, phénol 	<ul style="list-style-type: none"> • Cyanure, Sulfate, ammoniac, thiocynate, thiosulfate, fluorures, Sulfures, oxydes de cuivre, chrome, cadmium, mercure
Déchets municipaux		
Rejets domestiques (y compris les rejets pharmaceutiques)	<ul style="list-style-type: none"> • Déchets alimentaires, Huile, acides gras, graisse, 1,4-dioxane, Sel dissous (organique), Bisphénol A, Substances poly-fluoroalkyles, Ibuprofène, Acétaminophène, caféine, cotinine, carbamazépine, Antibiotiques, hormones 	<ul style="list-style-type: none"> • Microplastiques • Ammonium et phosphate • Plomb, chrome, mercure et autres polluants inorganiques
Polluant des hôpitaux	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbateur endocrinien, Pathogène, Ibuprofène, 	<ul style="list-style-type: none"> • Mercure et autres substances dangereuses inorganiques

	diclofénac, N-nitrosodiméthylamine	
Décharge de la blanchisserie	<ul style="list-style-type: none"> Détergent, Carbone organique, agent pathogène 	<ul style="list-style-type: none"> Microplastique, microfibre

Comme dans ce présent travail nous nous intéressons particulièrement aux polluants de type métaux lourds, un rappel bibliographique sur ces derniers (propriétés, sources, toxicités).

I-4 Métaux lourds

Selon la littérature, tout élément naturel ayant un numéro atomique et une densité élémentaire > 20 et 5 g.cm^{-3} , respectivement, est considéré comme un métal lourd. Ces métaux comprennent : Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Zn et des éléments au sein du groupe du platine. Ces éléments ont une ligne très fine de toxicité et d'essentialité pour les organismes vivants. Même si certains éléments ne sont pas du tout essentiels aux organismes vivants, les plus préoccupants sont le Cd, l'As, le Hg et Pb entre autres. Lors d'une exposition, ces éléments peuvent présenter des effets dangereux pour les organismes vivants en raison de leur toxicité et sont répertoriés comme polluants prioritaires par de nombreuses organisations et entités réglementaires [7], [41]–[44]

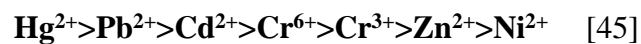
Tableau I- 2: Classification périodique des éléments [45].

Bloc s												Bloc p										
H		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>																				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						

De plus, les métaux lourds sont aussi appelés éléments traces en raison de leur présence à de faibles concentrations dans l'environnement et les organismes vivants [42], [46]. Bien qu'ils puissent avoir des impacts environnementaux notables sur la vie en raison de l'exposition, et à des niveaux très infimes. Dans certains cas, les dépôts continus ont conduit à une éco-accumulation de métaux lourds dans l'environnement (air, terre, sol) [47]–[52]. Cela peut s'expliquer par leur nature non dégradable et persistante, ce qui entraîne des effets néfastes sur les organismes vivants lors de l'exposition [53].

I-4-1 Impactes des métaux lourds sur la santé humaine

Les métaux lourds sont des éléments métalliques qui existent naturellement dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes, de carbonates et de sulfure [42], [52], [54]–[57]. Ils ont des propriétés génotoxiques, cancérigènes, mutagènes et tératogènes dans leurs matrices et ils sont plus susceptibles de détériorer la santé des organismes vivants en cas d'exposition [42], [58]–[62]. De plus, des niveaux infimes de métaux lourds peuvent avoir des effets toxiques. Ils peuvent également agir comme perturbateurs endocriniens et induire une dépression du développement et de la reproduction ainsi que des troubles neurologiques s'ils ne sont pas correctement gérés [42]. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit :



Leur nature dangereuse et toxique en fait des éléments préoccupants pour l'environnement ; par conséquent, ils ont besoin d'une manipulation et d'une gestion appropriée. Ces éléments sont essentiels aux fonctions biologiques, chimiques et physiques des organismes vivants, mais leur absorption doit être étroitement surveillée car des quantités excessives peuvent avoir des effets néfastes sur les cellules et les tissus de la faune et de la flore vivantes [42], [63]

Tableau I- 3: Un résumé des effets des métaux lourds sur la santé humaine [40]

Métal	Effets aigus sur la santé	Effets chroniques sur la santé	Limite admissible (μg)
Arsenic	-Nausées, diarrhées, convulsions, encéphalopathie, neuropathie, vomissements	-Cancer, poumon, peau, hyperpigmentation, diabète	10
Cadmium	-Pneumonie, dommages aux systèmes reproductifs	-Ostéomalacie, cancer du poumon, protéinurie	3
Chrome	-Insuffisance rénale, hémolyse	-Cancer du poumon, fibrose pulmonaire	50
Cuivre	-Effets immunotoxiques et systèmes hématologiques, effets gastriques.	-Lésions cérébrales, rénales, pulmonaires et hépatiques	2000
Plomb	-Effets sur l'immunité et le système cardiovasculaire	-Lésions osseuses, hépatiques, rénales et cérébrales ; effets sur le système reproducteur ; systèmes hématologiques	10
Mercure	-Immunotoxicité, troubles cardiovasculaires, perturbations endocriniennes	-Cerveau, poumons, reins, foie, dégénérescence osseuse. Troubles de la reproduction.	6
Nickel	-Troubles gastro-intestinaux, problèmes de peau	-Fibrose pulmonaire et lésions rénales	70
Zinc	-Crampes d'estomac, irritations cutanées, vomissements, anémie	-Maladies cutanées, convulsions	3000

I-4-2 Les sources de métaux lourds

Les sources des métaux lourds se divisent en deux principales sources ; naturelle et Anthropique :

I-4-2-1 Sources naturelles

Naturellement, les métaux lourds peuvent émaner des processus suivants : lessivage, altération, éruptions volcaniques, décomposition et activités sismiques, entre autres [64], [65]. Une configuration schématique démontrant le flux de processus des métaux lourds et leur migration trans-sphère dans un processus naturel est illustrée à la schéma I-1

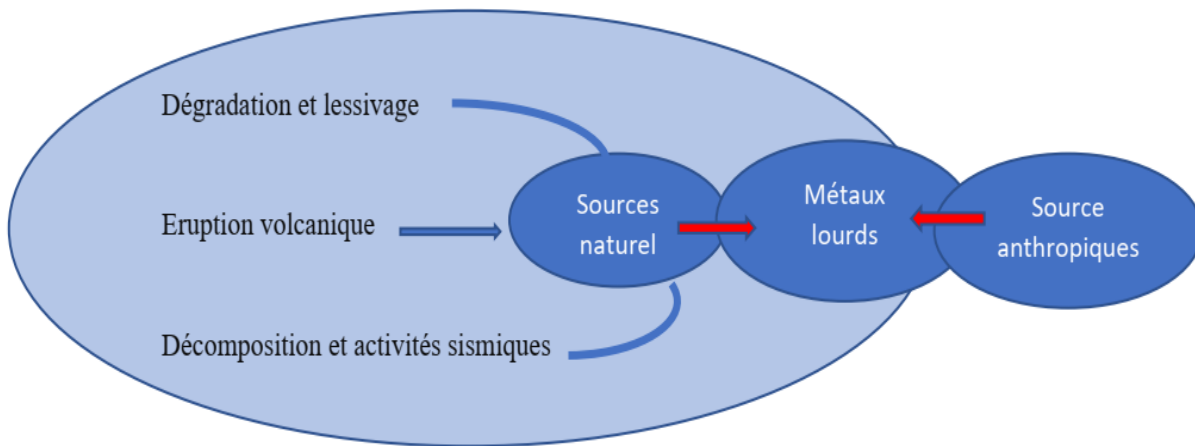


Figure I- 1: illustrant le flux de métaux lourds et leur migration trans-sphérique dans un processus naturel [42]

I-4-2-2 Sources anthropiques

Une carte illustrant différentes sources de métaux lourds est présentée dans le schéma I-2. L'augmentation des activités socio-économiques due à la croissance démographique a été liée à l'augmentation rapide des métaux lourds présents dans l'environnement. Activités humaines telles que l'exploitation minière, le traitement du minerai, l'agriculture et la production d'électricité contribuent énormément à la contamination par les métaux. Les activités domestiques telles que l'utilisation de détergents à lessive contribuent également à la concentration de métaux lourds dans les eaux usées, ce qui a des effets néfastes lors de la réutilisation de l'eau pour l'irrigation et lors de l'élimination des boues [42], [66]. La quantité de métaux lourds libérée par ces activités varie selon les activités minières, ce qui entraînerait des taux de contamination importants par rapport à

d'autres activités et aurait des conséquences durables sur l'environnement même lorsque les activités minières ont cessé [67]. Les sources anthropiques de métaux lourds peuvent être divisées en deux catégories principales, à savoir ; activités agricoles et industrielles [68].

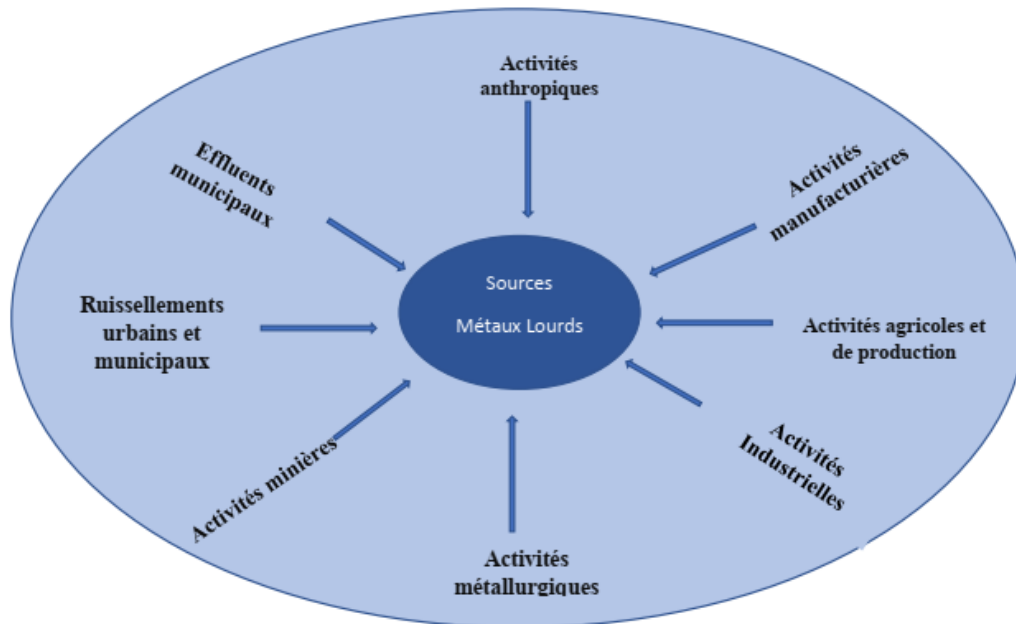


Figure I- 2: Sources anthropiques de métaux lourds dans l'environnement [42]

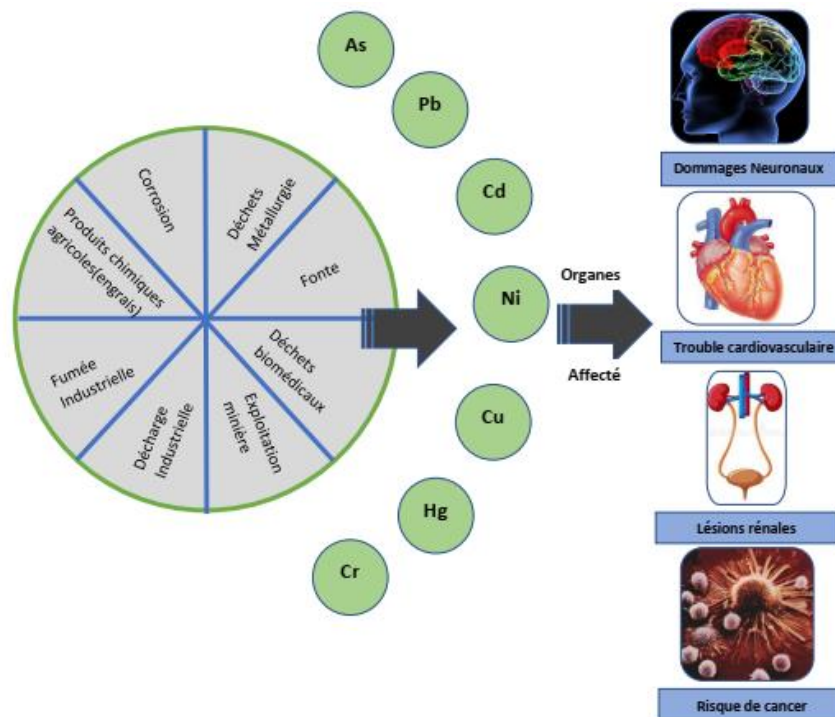


Figure I- 3: Sources d'ions de métaux lourds dans l'eau à l'origine de graves problèmes de santé [69].

I-4-3 Normes des métaux lourds

L'Organisation mondiale de la santé (OMS, 2019) a adopté un programme visant à contrôler toutes les eaux rejetées dans les égouts. Le tableau ci-dessous donne un aperçu des concentrations autorisées de métaux lourds courants dans les effluents industriels de traitement de surface, applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds [70].

Tableau I- 4: Norme en matière de métaux lourds [71]

Métaux lourds	Concentration maximale de polluants	
	EPA (mg/L)	OMS (mg/L)
Arsenic (As)	0.010	0.010
Cadmium (Cd)	0.005	0.003
Mercure (Hg)	0.002	0.006
Plomb (Pb)	0.0	0.01
Chrome (Cr)	0.10	0.05
Cuivre (Cu)	1.3	2.0
Nickel (Ni)	0,5	0,2

La nature dangereuse et toxique des métaux lourds en fait des éléments préoccupants pour l'environnement ; par conséquent, ils ont besoin d'une manipulation et d'une gestion appropriée en amont et en aval.

I-5 Techniques d'élimination des métaux lourds (Remédiations du problème)

La mise au point de méthodes efficaces pour la remédiation du problème des métaux lourds a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Les méthodes généralement employées pour le retrait des ions de métaux lourds sont la précipitation chimique, l'extraction par solvants, l'échange ionique, l'osmose inverse, l'électrolyse et l'adsorption [72]

Tableau I- 5 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement des eaux usées [73]

Processus	Avantages	Inconvénients
Précipitation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Une technologie simple • Avantage économique • Adaptabilité à une charge polluante élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité inefficace d'élimination des ions métalliques • Augmentation du volume des boues produites • Consommation élevée de produits chimiques
Coagulation/floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Une technologie simple • Faible coût en capital • Élimination efficace des solides en suspension et des particules colloïdales • Amélioration des caractéristiques de décantation des boues • Réduction significative de la demande chimique et biologique en oxygène • Limitation de la croissance bactérienne 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation des coûts de traitement en raison de la production d'un volume de boues qui nécessite une manipulation et des coûts de traitement supplémentaires. • La composition chimique non réutilisable est élevée
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Processus simple, rapide et efficace • Pas de production de boues 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'intermédiaires • Pas d'effet sur la salinité

	<ul style="list-style-type: none"> • Augmente la biodégradabilité du produit 	<ul style="list-style-type: none"> • Effet limité sur la demande chimique en oxygène
Méthodes biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Simple, économiquement attractif • Forte réduction de la demande biochimique en oxygène et des solides en suspension • Élimination efficace des matières organiques biodégradables 	<ul style="list-style-type: none"> • Environnement optimal favorable à la survie des bactéries • Mécanismes microbiologiques complexes et processus lent • Possibilité de gonflement des boues et de formation de mousse
Adsorption/filtration	<ul style="list-style-type: none"> • Une technologie simple • La qualité des effluents traités est élevée • Élimination efficace de la turbidité et des solides en suspension 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé non destructif et non sélectif • La régénération entraîne des pertes matérielles et est également plus coûteuse. • Investissement élevé (le coût d'un excellent adsorbant est élevé)
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> • Processus rapide, efficace et produisant des effluents traités de haute qualité • Récupération de métaux précieux 	<ul style="list-style-type: none"> • Processus non destructif • Nécessité d'une grande colonne pour traiter un grand volume • Saturation rapide et colmatage des réacteurs

		<ul style="list-style-type: none"> • Le coût initial, l'entretien et les coûts de régénération sont élevés. • Les performances sont affectées par le pH de l'effluent.
Électrocoagulation (EC)	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération de métaux précieux • Élimination efficace des solides en suspension, des métaux, de l'huile et de la graisse • Possibilité de traiter des charges polluantes différentes pour des débits différents 	<ul style="list-style-type: none"> • Le dépôt de boue sur les électrodes affecte l'efficacité car il inhibe le processus en fonctionnement continu. • Augmentation des coûts liés au traitement des boues • Le coût de l'entretien et de la régénération est élevé
Séparation par membrane	<ul style="list-style-type: none"> • Faible encombrement • Processus très efficace, simple et rapide • Les effluents traités sont de bonne qualité • Peu ou pas de consommation de produits chimiques • La production de déchets solides est minime 	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation non destructive • Problème de colmatage des membranes • Les coûts d'investissement initial, d'entretien et de fonctionnement sont élevés. • Le besoin en énergie est élevé

Oxydation photocatalytique	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de consommation de produits chimiques coûteux • Excellente élimination des contaminants organiques • Utilisé avec succès dans les réacteurs à boues et les réacteurs immobilisés. 	<ul style="list-style-type: none"> • La récupération du photocatalyseur est difficile • Taux élevé de recombinaison des paires d'électrons et de trous
Processus d'oxydation avancé	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de consommation de produits chimiques • Pas de production de boues • Dégradation rapide • Excellente réduction de la demande chimique et de la demande totale en oxygène 	<ul style="list-style-type: none"> • Processus à haute pression et à forte intensité énergétique • Sensible au pH de la solution • Faible débit et formation de sous-produits

Les plus largement étudiées sont des techniques physiques en raison de leur relative facilité d'utilisation et d'adaptabilité. La faisabilité de toute technique de recyclage des eaux usées repose sur le coût de la construction, de l'exploitation et de l'entretien qu'il exige. La plus universelle de toutes les techniques physiques disponibles est la technique d'adsorption, car elle peut être utilisée pour une grande variété de traitements différents. C'est aussi rapide, efficace et peu coûteuse pour la mise en place et le fonctionnement.

I-6 Adsorption

a) Définition

L'adsorption est un processus au cours duquel des atomes interagissent avec des surfaces solides par le biais de forces physiques ou chimiques [74], [75]. L'adsorption, définie en termes simples, est le processus par lequel des molécules adhèrent à la surface externe ou interne de solides ou de liquides (par exemple, les parois des capillaires ou des fissures) [76]. Il est fréquent de confondre l'adsorption avec l'absorption, qui est le processus par lequel un matériau pénètre à l'intérieur de cristaux, de blocs de solides amorphes ou de liquides [77]

I-6-1 Phénomène d'Adsorption

Selon [78], [79], l'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (**Figure I-4**) [80], [81].

Comme l'adsorption est un processus de surface, l'aire de surface est un paramètre de qualité clé des adsorbants. Leur porosité permet de réaliser des surfaces aussi grandes que les surfaces internes constituées par les parois poreuses [80], [81].

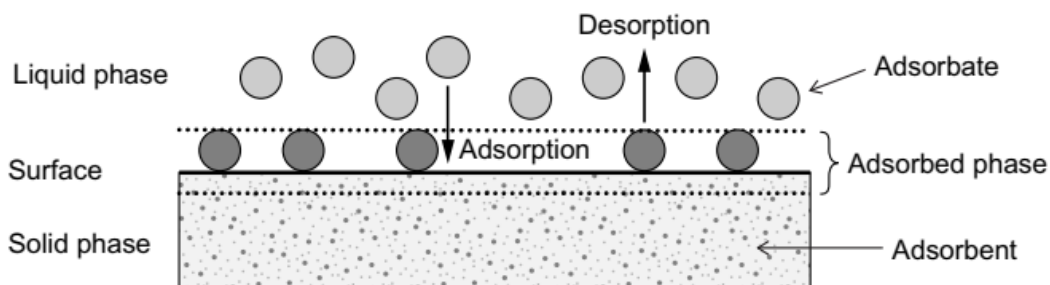


Figure I- 4: Les termes de base pour l'adsorption [81]

I-6-2 Principe de l'adsorption

L'adsorption est le processus suivant lequel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbat se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [82], [83].

I-6-3 Types d'Adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu : adsorption chimique (chimisorption) et adsorption physique (physisorption).

I-6-3-1 Adsorption Physique (Physisorption)

L'adsorption physique est tenue en place par des interactions électrostatiques faibles (dites Coulombiennes) qui inclure les interactions de Van der Waals. L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [80]. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules qui atteint l'équilibre rapidement de quelques secondes. Les forces entre l'adsorbat et l'adsorbant sont très faible (0.2 - 4kcal /mol) [71] . La physisorption se fait à des basses températures ainsi que sa désorption peut être totale.

I-6-3-2 Adsorption Chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique, également connue sous le nom de chimisorption, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Elle met en jeu des énergies d'interactions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol [82].

Une comparaison entre quelques caractéristiques de l'adsorption physique et l'adsorption chimique est donnée dans le **Tableau I-6**

Tableau I- 6: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [45]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température du processus	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement basse 	<ul style="list-style-type: none"> • Plus élevée
Liaison entre liquide et solide	<ul style="list-style-type: none"> • Physique, type Van Der Waals 	<ul style="list-style-type: none"> • Chimique, type covalent plus caractère ionique
Effet à distance	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption en multicouches 	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption en monocouche
Energie	<ul style="list-style-type: none"> • Faible 	<ul style="list-style-type: none"> • Plus élevée
Désorption	<ul style="list-style-type: none"> • Facile 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficile
Cinétique	<ul style="list-style-type: none"> • Très rapide 	<ul style="list-style-type: none"> • Lente

I-6-4 Description du mécanisme d'adsorption

La progression du processus d'adsorption peut être caractérisée par quatre étapes consécutives :

1. Transport de l'adsorbat de la phase liquide en vrac vers la couche limite hydrodynamique située autour de la particule adsorbant [80].
2. Transport à travers la couche frontale jusqu'à la surface extérieure de l'adsorbant, appelé diffusion de film ou diffusion externe [81].
3. Transport à l'intérieur de la particule adsorbant (appelé diffusion intra particulaire ou diffusion interne) par diffusion dans le liquide poreux (diffusion dans les pores) et/ou diffusion à l'état adsorbé le long de la surface interne (diffusion de surface) [80] .
4. Interaction énergétique entre les molécules adsorbées et les sites d'adsorption finaux [81].

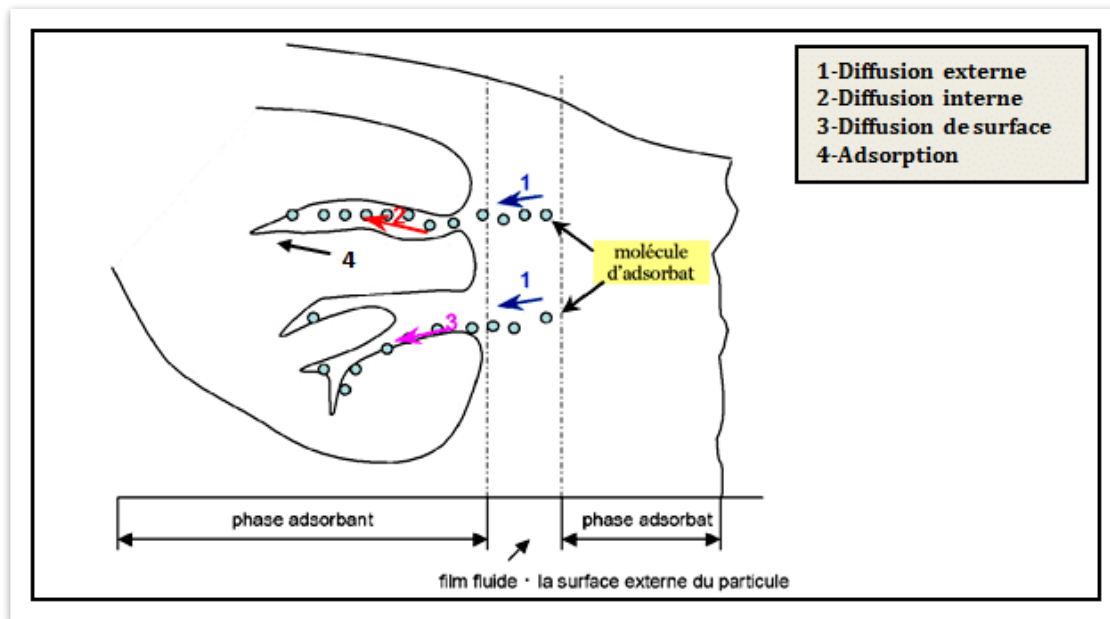


Figure I- 5: Mécanisme d'adsorption [84]

I-6-5 Paramètres d'Adsorption

L'adsorption des ions de métaux lourds en milieu aqueux est influencée par plusieurs facteurs physico-chimiques. Nous avons examiné les plus importants d'entre eux. Il s'agit du temps de contact, du pH, de la concentration initiale en ions métalliques, de la concentration en adsorbant, de la force ionique et de la température du milieu réactionnel qui contrôlent les interactions de ces espèces avec les adsorbants [71]

I-6-5-1 Temps de contact

En général, l'élimination des ions métalliques commence par un processus d'adsorption assez rapide, puis ralentit progressivement à mesure que de plus en plus de sites accessibles sont occupés par les ions. La courbe d'adsorption en fonction du temps conduit à la saturation, suggérant une couverture possible d'une couche unitaire d'ions métalliques sur la surface adsorbante [85]

I-6-5-2 pH

Le pH joue un rôle pivotale et cruciale plus que le contact time. L'effet du pH est lié à la libération des protons H^+ du matériau et du milieu, ce qui entraîne la production de nouveaux sites d'échange et d'espèces chimiques en solution [86]

I-6-5-3 Effet de la concentration en ions métalliques

La concentration initiale en métaux joue un rôle important dans le processus d'adsorption [87]. Lorsque la concentration initiale en ions métalliques de la solution augmente, la capacité d'adsorption augmente généralement jusqu'à une certaine limite, mais des augmentations supplémentaires entraînent une diminution de l'efficacité de l'élimination. Cela peut être dû au fait que pour une quantité fixe d'adsorbant, une concentration optimale d'ions métalliques doit être présente dans la solution [71]. À faible concentration, un faible nombre d'ions métalliques sera disponible pour l'adsorption, ce qui entraînera une faible capacité d'élimination, mais si la concentration est augmentée, le nombre d'ions disponibles pour l'adsorption augmente, ce qui entraîne un taux d'adsorption plus élevé. Mais au-delà d'une certaine concentration initiale, il y a une plus grande disponibilité d'ions pour le même nombre de sites d'adsorption, ce qui réduit par conséquent l'efficacité de l'élimination [88].

I-6-5-4 Effet de la concentration en adsorbant

L'augmentation de la concentration en adsorbant en solution conduit à l'amélioration de l'efficacité d'adsorption des ions des métaux lourds mais réduit à partir d'une certaine dose la capacité d'adsorption [89]. L'augmentation du pourcentage d'ions métalliques éliminés est principalement due à la disponibilité des sites échangeables d'adsorbant. Cependant, la tendance inverse de la capacité d'adsorption est attribuée au recouvrement ou à l'obstruction des sites d'adsorption, qui résulte en une diminution de toute la surface disponible pour les ions métalliques et augmente la longueur du trajet de diffusion [90].

I-6-5-5 Effet de la force ionique

La force ionique des solutions aqueuses a un effet sur les métaux lourds et leur capacité à être éliminés. Par exemple, la présence de chlorure peut conduire à la formation de complexes solubles de chlorure de métal ayant une faible affinité pour l'adsorption et difficiles à éliminer [91]. Les chercheurs ont observé une forte corrélation entre l'augmentation de la salinité et l'augmentation des concentrations de métaux dissous, en particulier le cuivre, le cadmium et le zinc [92]. Lorsque les interactions entre les métaux lourds et les surfaces adsorbantes sont soumises à des forces électrostatiques, l'augmentation de la force ionique dans la solution peut avoir un effet significatif sur le comportement et l'élimination des métaux lourds. D'après les théories liées à la chimie des surfaces, la double couche électrique diminue avec l'augmentation de la force ionique, ce qui réduit

les interactions électrostatiques, entraînant une réduction de l'adsorption des métaux lourds lorsque la force ionique augmente. [93].

I-6-5-6 La température du milieu réactionnel

La température est un paramètre important dans le processus d'adsorption. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption de divers types d'adsorbants dépend des températures optimales de fonctionnement des caractéristiques de l'adsorbant, de la stabilité de l'adsorbat et de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [94], spécifiquement pour chaque type d'adsorbant et d'adsorbat considéré. L'effet de la diminution ou de l'augmentation de la température du milieu réactionnel dépend du caractère exothermique ou endothermique de la réaction d'adsorption. Si l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est exothermique, l'augmentation de la température diminue l'efficacité de l'adsorbant à éliminer le polluant. Si la réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est endothermique, l'augmentation de la température améliore l'efficacité de l'adsorption [95].

I-7 Isothermes d'adsorption

Un isotherme d'adsorption représente à température constante, la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. Il décrit plus précisément la façon dont les molécules ou les ions agissent entre elles d'une part et d'autre part avec les surfaces des supports adsorbants.[96].

- **Classification d'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) :**

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) est la principale source d'information sur la nomenclature chimique, le vocabulaire, les techniques de mesure établies et de nombreux autres aspects de la chimie qui ont fait l'objet d'une évaluation critique. Il fait et maintient des recommandations qui fournissent au monde de la chimie un langage commun.

Comme indiqué dans le **Figure I-6** ci-dessous, cette organisation a révélé que le phénomène d'adsorption implique six types différents d'isothermes d'adsorption.

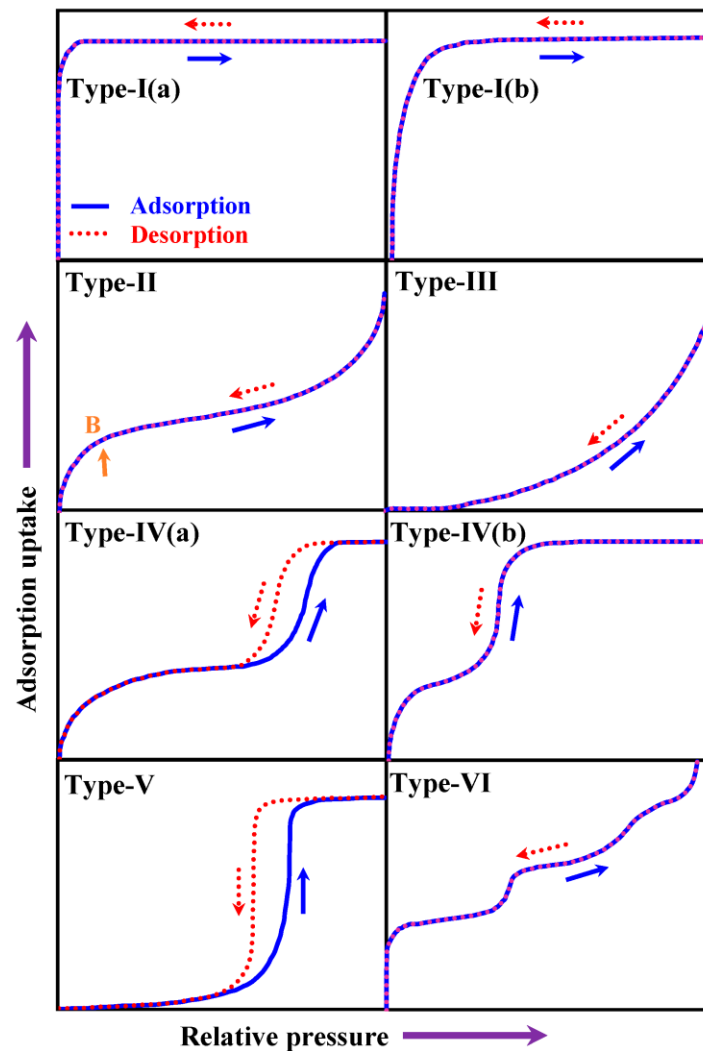


Figure I- 6: Les différents types d'isothermes d'adsorptions [97]

- ✓ L'isotherme réversible de **type I**, qui est typique des solides microporeux, se présente sous deux formes. Le **type I(a)** est obtenu pour les matériaux dont la largeur des micropores est inférieure à ≈ 1 nm, tandis que le **type I(b)** concerne les solides qui contiennent à la fois des micropores plus larges et des mésopores étroits ($\approx 2,5$ nm).
- ✓ L'isotherme réversible de **type II** correspond aux matériaux non poreux ou macroporeux. Le point B de l'isotherme est lié à la couverture de la monocouche. Si la couverture monocouche est complète, le changement de courbure est net, contrairement à une courbure plus graduelle qui indique le début de l'adsorption multicouche (la couverture monocouche se chevauche).

- ✓ L'isotherme de **type III** est obtenue lorsque les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé sont faibles. Par conséquent, il n'est pas possible de fournir des informations sur la couverture/formation de la monocouche.
- ✓ L'isotherme de **type IV** présente deux profils qui sont tous deux liés à la largeur des pores. Si la largeur des pores est supérieure à la largeur critique, qui dépend des caractéristiques d'adsorption du matériau et de la température, on obtient un isotherme de type IV(a). À l'inverse, un isotherme de **type IV(b)** est observé pour les matériaux ayant des mésopores de plus petite largeur et est commun pour les matériaux mésoporeux.
- ✓ La forme d'un isotherme de **type V** est observée à des plages de P/P₀ plus faibles, similaire à la forme d'un isotherme de **type III**. Ce phénomène peut être attribué aux faibles interactions adsorbant-adsorbé. À une pression relative plus élevée, on observe une hystérésis comme dans le cas d'une isotherme de **type IV(a)**. Ici, le regroupement moléculaire est suivi par le remplissage des pores.
- ✓ L'isotherme de **type VI** est typique de l'adsorption multicouche de matériaux qui ont des surfaces non poreuses très uniformes. L'isotherme se présente sous la forme d'une courbe progressive qui dépend du matériau, du gaz et de la température [98].

I-8 Matériaux utilisés dans l'adsorption des métaux lourds

Plusieurs matériaux sont utilisés dans l'adsorption des métaux lourds. Voici quelques adsorbants couramment utilisés pour l'élimination des métaux lourds :

1. **Le charbon actif** : Il s'agit d'un matériau très poreux qui présente une grande surface et peut adsorber efficacement les métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le cadmium [99].
2. **Les zéolithes** : Matériaux naturels ou synthétiques ayant une grande affinité avec les métaux lourds. Elles sont poreuses, avec une structure tridimensionnelle et une surface élevée, ce qui en fait des adsorbants efficaces [100].
3. **Résines échangeuses d'ions** : il s'agit de matériaux synthétiques qui peuvent éliminer les métaux lourds des eaux usées en échangeant des ions avec les ions des métaux lourds [101].
4. **Biopolymères** : Les biopolymères tels que le chitosan et l'alginate peuvent également être utilisés pour les métaux lourds en raison de leur surface élevée et de leur capacité à former des complexes avec des ions métalliques tels que le cadmium, le cuivre et le plomb [102].

5. **Alumine activée** : matériau poreux ayant une grande affinité pour les métaux lourds, couramment utilisé pour éliminer l'arsenic, le fluorure et le sélénium de l'eau [103].
6. **Minéraux argileux** : Les minéraux argileux tels que la bentonite et la kaolinite ont été utilisés comme adsorbants pour les métaux lourds. Ils ont une surface élevée et sont efficaces pour éliminer les métaux lourds tels que le plomb et le cadmium [102].
7. **Les nanotubes de carbone** : Les nanotubes de carbone ont une surface élevée et peuvent être utilisés comme adsorbants pour les métaux lourds. Ils sont efficaces pour éliminer les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et l'arsenic [104].
8. **Adsorbants polymères** : Les adsorbants polymères, tels que le polystyrène et le polyacrylamide, sont des matériaux synthétiques qui ont une grande affinité avec les métaux lourds. Ils sont efficaces pour éliminer les métaux lourds tels que le cuivre, le cadmium et le mercure [102].

Ces matériaux sont souvent utilisés dans les stations d'épuration des eaux, les processus industriels et les projets d'assainissement de l'environnement pour éliminer les métaux lourds de l'eau ou du sol contaminés. Le choix de l'adsorbant dépend de la nature du métal lourd contaminé et de l'efficacité d'élimination souhaitée. Dans notre cas nous nous intéressons aux matériaux mésoporeux fonctionnalisés dont un rappel bibliographique est consacré dans ce qui suit [71].

I-8-1 Matériaux mésoporeux ordonnés

Sont des matériaux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm. Les matériaux mésoporeux présentent de nombreux avantages, tels qu'une surface élevée de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et une structure de pores bien définie, ce qui les rend intéressants pour un large éventail d'applications, telles que la catalyse, l'adsorption, l'administration de médicaments et le stockage de l'énergie [105], [106].

Les premiers matériaux mésoporeux ont été découverts par les chercheurs de la société Mobil Oil en 1992 où ils ont synthétisé un matériau mésoporeux appelé M41S [107], [108] dans lequel des réseaux de silicates cristallins sont organisés autour de micelles de tensioactifs cationiques et seul le squelette de silicate poreux est conservé après l'élimination de la phase organique par calcination [45]

Cette initiation a donné lieu à un développement intensif dans le domaine des mésostructures ordonnées [107]. Au départ, la plupart des matériaux de silice mésoporeuse ordonnée (OMS)

étaient uniquement des matériaux à base de silice, généralement préparés en utilisant du tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice hydrolysable et des tensioactifs à longue chaîne ou des copolymères séquencés comme modèles souples. Différents agents structurant (gabarits), tels que des tensioactifs ioniques [107], [109], des tensioactifs neutres [110] et des copolymères blocs non ioniques [109], [111], ont été utilisés. Parmi les mésostructures de silice les plus connues, synthétisées à l'aide d'agents de surface ioniques, figurent la MCM-41 hexagonale [107] et la MCM48 cubique [112], [113]. Le MCM-41 a été obtenu en utilisant du TEOS ou du silicate de sodium comme précurseurs de la silice en présence de tensioactifs alkyltriméthylammonium comme agents directeurs de la structure. Les échantillons de MCM-41 présentent des isothermes d'adsorption de type IV selon la classification de l'UICPA, des mésopores de 2 à 6 nm, une surface élevée (souvent supérieure à 1000 m²/g) et un grand volume de pores (souvent supérieur à 1,0 cm³/g) ainsi que des distributions étroites de la taille des pores. Les copolymères triblocs non ioniques poly(éthylèneoxyde)-poly(propylèneoxyde)-poly(éthylèneoxyde) Pluronic, tels que Pluronic 123, ont également été utilisés pour la synthèse de divers OMS. Par exemple, le copolymère a été utilisé pour synthétiser de la silice hexagonale 2D SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) avec des mésopores en forme de canaux. Contrairement aux silices induites par les tensioactifs, les matériaux induits par les polymères possèdent des diamètres de pores plus importants (< 30 nm), des parois de pores plus épaisses et plus stables sur le plan hydrothermique avec des micropores irréguliers interconnectant des mésopores ordonnés [114]–[116].

Depuis la découverte de ces matériaux, d'importants travaux ont été réalisés pour étudier, optimiser et différencier la structure des matériaux mésoporeux et plusieurs types de matériaux mésoporeux ont vu le jour jusqu'à présent.

Tableau I- 7: Quelques exemples de familles de silices mésoporeuses [45]

Famille de SMO	Type de SMO et structure	Tensioactif	Milieu	Équipe de recherche	Année de découverte
FSM-n	FSM-n (hexagonale) avec n=12-18	CnTMA+ avec $12 < n < 18$	Basique	Yanagisawa et al	1990
M41S	MCM-41 (hexagonale), MCM-48 (cubique), MCM-50 (lamellaire)	CTMABr	Basique	Mobil-oil	1992
HMS	HMS (hexagonale)	Amines primaires de type $C_nH_{2n+1}NH_2$ (avec $8 < n < 18$)	Acide	Tanev et al	1994
MSU-n	MSU-1, MSU-2, MSU-3, MSU-4, MSU-H, MSU-G, MSU-F (Vermiforme)	Alcoolgraspolyéthoxylé (Tergiol, TritonX, Tween)	Acide Neutre	Bagshaw et al	1995
SBA-n	SBA-1 (cubique), SBA-2 (hexagonale), SBA-3 (hexagonale)	GéminiCn-s-m	Acide	Huo et al	1995
	SBA-11 (cubique), SBA-12 (hexagonale), SBA-15 (hexagonale), SBA-16 (cubique)	Cm (EO)NOH ou Pluronics	Très acide	Zhao et al	1998

KIT-n	KIT-1 KIT-6 (cubique)	CTAC	Acide	Ryoo et al	1996
FDU	FDU (cubique)	EO ₃₉ BO ₄₇ EO ₃₉	Acide	Yu et al	2000
CMI	CMI (hexagonale)	Cm (EO)NOH	Acide	Blin et al	2001

I-8-1-1 Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)

Le SBA-15 est un tamis de silice mésoporeuse très stable mis au point par des chercheurs de l'université de Californie à Santa Barbara. Sa grande stabilité hydrothermique et mécanique est due à son cadre de pores hexagonaux uniformes qui présentent une distribution étroite de la taille des pores et un diamètre de pore accordable de 5 à 15 nm [117], mais surtout à ses parois relativement épaisses, qui varient entre 3,1 et 6,4 nm. Le SBA-15 n'est pas nocif pour l'environnement et possède une surface interne élevée de 400 à 900 m²/g. Il convient donc parfaitement à diverses applications telles que le traitement environnemental pour l'adsorption et la séparation [118], [119], comme matériau de support pour les catalyseurs [120], [121] et comme modèle pour la production de carbone mésoporeux ordonné [122]. Le SBA-15 est généralement synthétisé dans le cadre d'un processus d'auto-assemblage coopératif dans des conditions acides en utilisant le copolymère tribloc pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) comme modèle et le tétraéthoxysilane (TEOS) comme source de silice [117], [123]. Une fois la synthèse terminée, le gabarit organique est éliminé par diverses méthodes, notamment la calcination, l'extraction à reflux, les traitements au H₂O₂, la digestion par micro-ondes et/ou le lavage avec des solvants purs, de l'éthanol, de l'acétone ou de l'eau. Cependant, le coût élevé du traitement complexe du TEOS motive le développement d'autres sources de silice. Les études récentes portent sur la synthèse de SBA-15 hautement siliceux à partir de sources de silice inorganiques telles que le silicate de sodium (Na₂SiO₃) [124] [125].

I-8-2 Matériaux mésoporeux fonctionnalisés

Pour améliorer les propriétés fonctionnelles des matériaux mésoporeux, il est nécessaire de modifier leur surface. Les matériaux mésoporeux fonctionnalisés sont une classe de matériaux poreux modifiés par des groupes fonctionnels organiques ou inorganiques afin d'améliorer leurs propriétés et leurs performances pour diverses applications. Les groupes fonctionnels courants qui peuvent être introduits sont, entre autres, les groupes amino, acide carboxylique et thiol [126].

Il existe plusieurs méthodes pour fonctionnaliser les matériaux mésoporeux, notamment la co-condensation, le greffage post-synthèse et la synthèse directe :

- Le greffage post-synthèse implique la modification de la surface des matériaux mésoporeux avec des groupes fonctionnels après la synthèse du matériau mésoporeux. Cette modification peut être réalisée par diverses réactions chimiques, telles que la silanisation, la liaison covalente et le greffage [127].
- La synthèse directe consiste à modifier des silices mésoporeuses pré-synthétisées. Les groupes fonctionnels organiques sont introduits par réaction directe des organosilanes avec les groupes silanols à la surface des parois de la silice. De même, les groupes fonctionnels préintroduits peuvent être convertis par réaction chimique en fonction de l'application souhaitée (**Figure I-7**). Plusieurs autres fonctions pourraient être ajoutées aux groupes précédemment liés par covalence, ce qui présenterait un grand intérêt pour la catalyse. La distribution et la concentration des groupes fonctionnels sont donc fortement influencées par la réactivité des organosilanes et leur accessibilité aux silanols [128].
- La co-condensation implique l'hydrolyse et la condensation simultanées d'un précurseur de silice (TMOS ou TEOS) et d'un organosilane contenant le groupe fonctionnel souhaité. Le groupe fonctionnel est incorporé dans la matrice de silice au cours du processus de synthèse (**Figure I-8**). Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment une distribution homogène des groupes fonctionnels dans les pores, une meilleure stabilité chimique que son équivalent post-synthétisé ainsi qu'une rapidité de préparation [45].

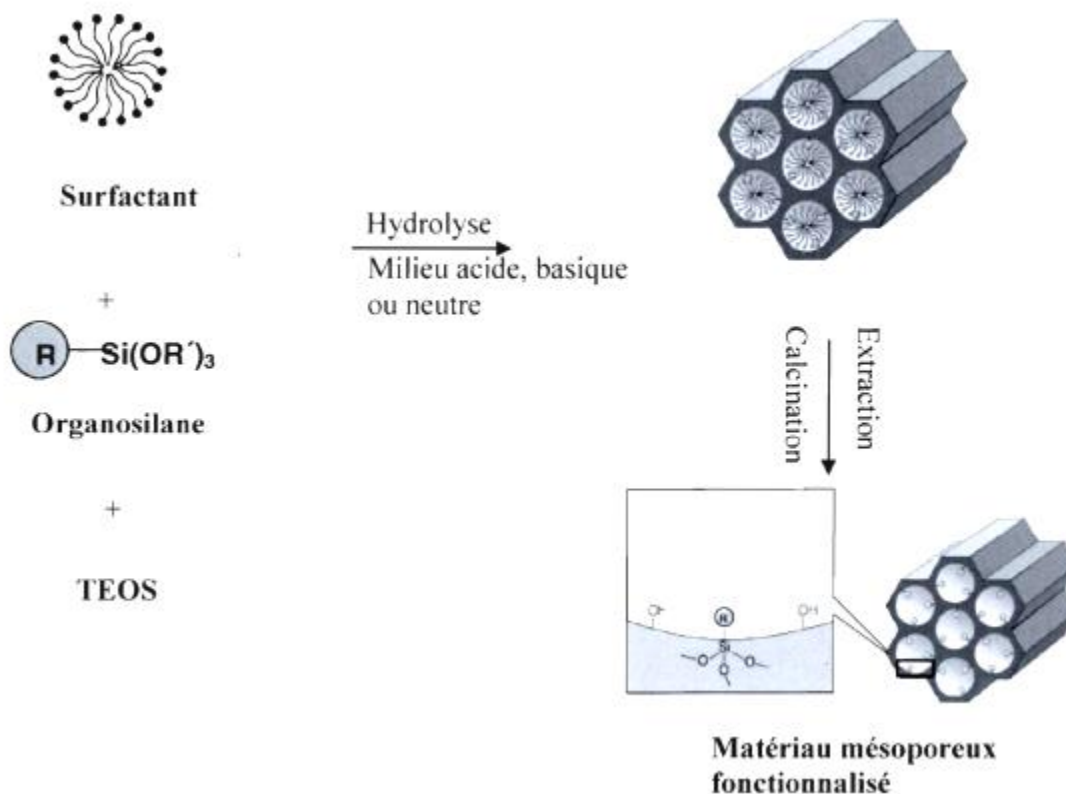


Figure I- 7 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via le greffage synthétique directe [129].

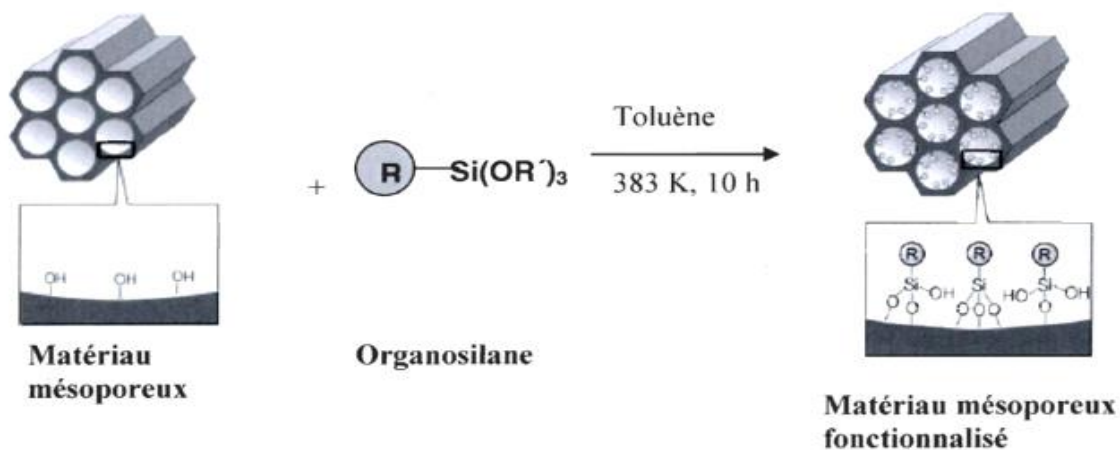


Figure I- 8 : Formation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupements organiques via la Co-condensation [129].

I-8-3 Fonctionnalisation de SBA-15 par le (3-aminopropyl) tri-éthoxysilane (APTES)

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), dont la formule moléculaire est $C_9H_{23}NO_3Si$ est une molécule organosilane fréquemment utilisée dans les processus de fonctionnalisation à base de silane. Les organosilanes sont des molécules à base de silicium dont la formule générale est $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$, où R' est un groupe organofonctionnel et R un groupe alcoxy hydrolysable [130]–[132]. La synthèse et la caractérisation des matériaux, combinant la réactivité des groupes fonctionnels organiques avec les avantages thermiques et structuraux de la silice, ont été largement étudiées [133], [133], car la silice fonctionnalisée a d'importantes applications, notamment l'adsorption [134], [135]. Les surfaces de SBA-15 contiennent des groupes hydroxyles qui ne conviennent pas à l'adsorption de polluants organiques, c'est pourquoi le SBA-15 doit être modifié chimiquement pour favoriser son activité d'adsorption [136].

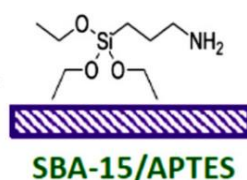


Figure I- 9: Représentation schématique de SBA-15/APTES [136].

Le SBA-15 amino-fonctionnalisé présente une grande stabilité thermique, une résistance chimique élevée et une grande capacité d'adsorption [137]. La préparation du SBA-15 implique un processus de calcination pour éliminer les matières organiques résiduelles [138]. La température utilisée dans cette étape détermine la concentration des groupes silanols (Si-OH) sur la surface du SBA-15 [139]. Ces groupes permettent un "ancrage" chimique des groupes d'amines [140]. La post-modification ou le greffage est la méthode la plus utilisée pour ancrer les molécules d'amine à la surface du SBA-15, car elle favorise l'ancrage des groupes d'amine dans les mésopores. [141]. La synthèse directe ou la co-condensation permet de modifier la surface du SBA-15 en une seule étape, par co-polymérisation de groupes amines avec des précurseurs de silice [142]. La fonctionnalisation de SBA-15 avec des groupes amino, APTES est effectuée avec de l'éthanol ou du toluène comme solvants [139]. Par conséquent, la modification de la surface du SBA-15 avec des groupes aminés est efficace pour améliorer l'activité d'adsorption.

I-8-4 Fonctionnalisation de SBA-15 par 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane

La fonctionnalité thiol (mercapto- fonctionnalisation) est choisie généralement en raison de ses applications prometteuses pour l'adsorption sélective d'ions, l'immobilisation de protéines, la croissance contrôlée de nanoparticules d'or et la préparation d'acides solides sulfoniques [143]. En effet lors de la découverte des silices mésoporeuses, de nombreux efforts ont été dirigés pour produire des matériaux mésostructurés comprenant des groupes thiol. Ceci a été réalisé via le greffage covalent de groupes mercaptopropylsilane sur les parois des pores de la charpente de tamis moléculaires de silice mésoporeux préformés, soit en une étape, par la voie de co-condensation en présence d'un agent structurant. Ces matériaux hybrides caractérisés par une mésoporosité uniforme à cadre ouvert et des surfaces spécifiques exceptionnellement élevées ($700\text{--}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ont été signalés comme présentant des propriétés de sorption améliorées envers les espèces Hg(II), supérieures de loin à celles obtenues avec les gels de silice fonctionnalisée avec le même ligand thiol. En particulier, ils se caractérisent par une accessibilité significativement améliorée aux sites de liaison [21]

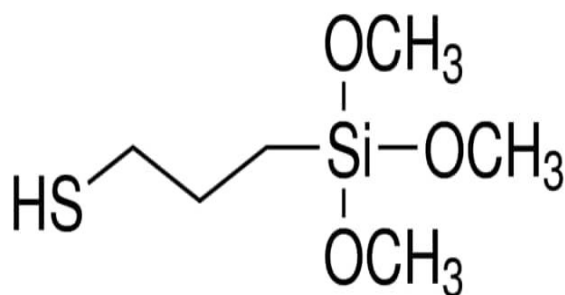


Figure I- 10 : 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane

I-9 Conclusion

La pollution de l'environnement est une cause majeure de préoccupation, car elle est à l'origine d'un grand nombre de maladies graves liées à la santé humaine. En nous concentrant principalement sur la pollution de l'eau par les métaux lourds, nous avons décrit dans ce chapitre les différents polluants organiques et inorganiques toxiques ainsi que plusieurs techniques efficaces utilisées pour les éliminer de l'environnement. Nous avons également défini l'adsorption, qui est une réaction de surface et l'une des techniques de remédiation, en précisant ses différents types, à savoir la chimisorption et la physisorption. Nous avons discuté des paramètres d'adsorption qui ont un effet significatif sur ce processus d'élimination des polluants des eaux usées.

References

- [22] V. Mudgal, N. Madaan, A. Mudgal, R. B. Singh, and S. Mishra, "Effect of Toxic Metals on Human Health," *TONUTRAJ*, vol. 3, no. 1, pp. 94–99, Jan. 2010, doi: 10.2174/18763960010030100094.
- [23] M. L. Sall, A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, S. Efremova Aaron, and J.-J. Aaron, "Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, no. 24, pp. 29927–29942, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09354-3.
- [24] N. T. Hung, M. Watanabe, and T. Kimura, "Solvent Extraction of Palladium (II) with Various Ketones from Nitric Acid Medium," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 25, no. 3, pp. 407–416, Apr. 2007, doi: 10.1080/07366290701285538.
- [25] C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, "Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater," *Water Research*, vol. 37, no. 16, pp. 4018–4026, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(03)00314-2.
- [26] A. Bashir *et al.*, "Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods," *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 2, pp. 729–754, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10311-018-00828-y.
- [27] U. Ipek, "Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis," *Desalination*, vol. 174, no. 2, pp. 161–169, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2004.09.009.
- [28] A. Pohl, "Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents," *Water Air Soil Pollut*, vol. 231, no. 10, p. 503, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04863-w.
- [29] H.-C. Tao *et al.*, "Removal of heavy metals from fly ash leachate using combined bioelectrochemical systems and electrolysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 264, pp. 1–7, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.057.
- [30] Amna Khatoun, "Adsorption studies on some natural biosorbents: removal of heavy metals from water.," Aligarh Muslim University, Aligarh - 202 002 (India), Department of Applied Chemistry, Aligarh Muslim University, India, 2014.
- [31] D. L. Doushanov, "Control of Pollution in the Iron and Steel Industry," vol. III.
- [32] S. Li *et al.*, "Food processing wastewater purification by microalgae cultivation associated with high value-added compounds production — A review," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 12, pp. 2845–2856, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2019.03.028.
- [33] S. Papirio, D. K. Villa-Gomez, G. Esposito, F. Pirozzi, and P. N. L. Lens, "Acid Mine Drainage Treatment in Fluidized-Bed Bioreactors by Sulfate-Reducing Bacteria: A Critical Review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 23, pp. 2545–2580, Jan. 2013, doi: 10.1080/10643389.2012.694328.
- [34] A. K. Singh and R. Chandra, "Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards," *Aquatic Toxicology*, vol. 211, pp. 202–216, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.aquatox.2019.04.007.
- [35] S. Varjani, R. Joshi, V. K. Srivastava, H. H. Ngo, and W. Guo, "Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, no. 22, pp. 27172–27180, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-04725-x.

- [36] M. F. Rahman, E. K. Yanful, and S. Y. Jasim, “Endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: implications for the drinking water industry and global environmental health,” *Journal of Water and Health*, vol. 7, no. 2, pp. 224–243, Jun. 2009, doi: 10.2166/wh.2009.021.
- [37] R. Verma and P. Dwivedi, “Heavy metal water pollution- A case study,” *Recent Research in Science and Technology*, 2013.
- [38] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, “Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment,” in *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, G. Crini and E. Lichtfouse, Eds., in *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol. 18. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 23–71. doi: 10.1007/978-3-319-92111-2_2.
- [39] Md. K. Hasan, A. Shahriar, and K. U. Jim, “Water pollution in Bangladesh and its impact on public health,” *Heliyon*, vol. 5, no. 8, p. e02145, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02145.
- [40] S. Madhav, P. Singh, V. Mishra, S. Ahmed, and P. K. Mishra, Eds., *Recent Trends in Wastewater Treatment*. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: 10.1007/978-3-030-99858-5.
- [41] S. Babel, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 97, no. 1–3, pp. 219–243, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [42] Inamuddin, M. I. Ahamed, E. Lichtfouse, and T. Altalhi, Eds., *Remediation of Heavy Metals*, vol. 70. in *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol. 70. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-80334-6.
- [43] B. V. Tangahu, S. R. Sheikh Abdullah, H. Basri, M. Idris, N. Anuar, and M. Mukhlisin, “A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation,” *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2011, pp. 1–31, 2011, doi: 10.1155/2011/939161.
- [44] A. Zwolak, M. Sarzyńska, E. Szpyrka, and K. Stawarczyk, “Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 230, no. 7, p. 164, Jul. 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4221-y.
- [45] S. Smail, Boutaleb Ganda M., “Dépollution des eaux par les matériaux mésostructurés,” University of Ain Temouchent, Department de Chimie en Chimie macromoléculaire, Ain Temouchent, Algeria, 2021.
- [46] Z. L. He, X. E. Yang, and P. J. Stoffella, “Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment,” *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 19, no. 2–3, pp. 125–140, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010.
- [47] A. S. S. Ahmed, M. Rahman, S. Sultana, S. M. O. F. Babu, and Md. S. I. Sarker, “Bioaccumulation and heavy metal concentration in tissues of some commercial fishes from the Meghna River Estuary in Bangladesh and human health implications,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 145, pp. 436–447, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.06.035.
- [48] O. A. Al-Khashman, “Assessment of Heavy Metal Accumulation in Urban Soil around Potash Industrial Site in the East of the Dead Sea and their Environmental Risks,” *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 21, no. 2, pp. 276–290, Feb. 2012, doi: 10.1080/15320383.2011.609358.

- [49] A. Christou, E. Eliadou, C. Michael, E. Hapeshi, and D. Fatta-Kassinou, "Assessment of long-term wastewater irrigation impacts on the soil geochemical properties and the bioaccumulation of heavy metals to the agricultural products," *Environ Monit Assess*, vol. 186, no. 8, pp. 4857–4870, Aug. 2014, doi: 10.1007/s10661-014-3743-4.
- [50] Y. Feng, Q. Bao, X. Xiao, and M. Lin, "Geo-accumulation vector model for evaluating the heavy metal pollution in the sediments of Western Dongting Lake," *Journal of Hydrology*, vol. 573, pp. 40–48, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.03.064.
- [51] R. Kaur, S. S. Bhatti, S. Singh, J. Singh, and S. Singh, "Phytoremediation of Heavy Metals Using Cotton Plant: A Field Analysis," *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 101, no. 5, pp. 637–643, Nov. 2018, doi: 10.1007/s00128-018-2472-8.
- [52] J. P. Varela, A. J. M. Valente, and L. Durães, "Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 246, pp. 101–118, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.126.
- [53] A. S. Ayangbenro and O. O. Babalola, "A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 14, no. 1, p. 94, Jan. 2017, doi: 10.3390/ijerph14010094.
- [54] M. R. Abraham and T. B. Susan, "Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality," *Chemosphere*, vol. 169, pp. 281–287, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.077.
- [55] S. Ashraf, Q. Ali, Z. A. Zahir, S. Ashraf, and H. N. Asghar, "Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 174, pp. 714–727, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068.
- [56] M. Basu, M. Pande, P. B. S. Bhadoria, and S. C. Mahapatra, "Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review," *Progress in Natural Science*, vol. 19, no. 10, pp. 1173–1186, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.12.006.
- [57] L. Reijnders, "Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 43, no. 3, pp. 313–336, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.resconrec.2004.06.007.
- [58] J. Liao, Z. Wen, X. Ru, J. Chen, H. Wu, and C. Wei, "Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 124, pp. 460–469, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.023.
- [59] A. Liu, Y. Ma, J. M. A. Gunawardena, P. Egodawatta, G. A. Ayoko, and A. Goonetilleke, "Heavy metals transport pathways: The importance of atmospheric pollution contributing to stormwater pollution," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 164, pp. 696–703, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.08.072.
- [60] A. S. Quina, A. F. Durão, F. Muñoz-Muñoz, J. Ventura, and M. Da Luz Mathias, "Population effects of heavy metal pollution in wild Algerian mice (*Mus spretus*)," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 171, pp. 414–424, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.062.
- [61] T. Zhang *et al.*, "Heavy metals in human urine, foods and drinking water from an e-waste dismantling area: Identification of exposure sources and metal-induced health risk," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 169, pp. 707–713, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.039.

- [62] X. Zhang, K. Zhang, W. Lv, B. Liu, M. Aikawa, and J. Wang, “Characteristics and risk assessments of heavy metals in fine and coarse particles in an industrial area of central China,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 179, pp. 1–8, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.04.024.
- [63] N. Verma and G. Kaur, “Trends on Biosensing Systems for Heavy Metal Detection,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2016, pp. 33–71. doi: 10.1016/bs.coac.2016.04.001.
- [64] D. L. Sparks, *Environmental soil chemistry*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2003.
- [65] D. L. Sparks, “Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces,” *Elements*, vol. 1, no. 4, pp. 193–197, Sep. 2005, doi: 10.2113/gselements.1.4.193.
- [66] C. N. Aonghusa and N. F. Gray, “LAUNDRY DETERGENTS AS A SOURCE OF HEAVY METALS IN IRISH DOMESTIC WASTEWATER,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 37, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2002, doi: 10.1081/ESE-100108477.
- [67] A. S. Mohammed, A. Kapri, and R. Goel, “Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies,” in *Biomanagement of Metal-Contaminated Soils*, M. S. Khan, A. Zaidi, R. Goel, and J. Musarrat, Eds., in *Environmental Pollution*, vol. 20. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, pp. 1–28. doi: 10.1007/978-94-007-1914-9_1.
- [68] H. B. Bradl, “Chapter 1 Sources and origins of heavy metals,” in *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2005, pp. 1–27. doi: 10.1016/S1573-4285(05)80020-1.
- [69] S. Patra and S. K. Swain, “Water Pollution Issues and Monitoring the Problems,” in *Nanohybrid Materials for Water Purification*, S. K. Swain, Ed., in *Composites Science and Technology*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, pp. 1–21. doi: 10.1007/978-981-19-2332-6_1.
- [70] World Health Organization, “Guidelines for drinking-water quality,” 2011, Accessed: May 28, 2023. [Online]. Available: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44584>
- [71] Moumin Aden, “Adsorption of Pb(II) and Ni(II) ions onto functionalized silica particles coated by natural biopolymers for wastewater treatment.” University of Bourgogne Franche-Comté, 2020.
- [72] R. M. Harrison, Ed., *Pollution: causes, effects, and control*, 4th ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [73] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [74] V. K. Gupta and I. Ali, “Perspectives of Water Treatment, Remediation and Recycling,” in *Environmental Water*, Elsevier, 2013, pp. 205–209. doi: 10.1016/B978-0-444-59399-3.00008-8.
- [75] P. Hadi, S. K. Sharma, and G. McKay, “Removal of Dyes from Effluents Using Biowaste-Derived Adsorbents,” in *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, S. K. Sharma, Ed., 1st ed. Wiley, 2015, pp. 139–201. doi: 10.1002/9781118721001.ch5.
- [76] “Adsorption,” in *Encyclopedic Dictionary of Archaeology*, Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 15–15. doi: 10.1007/978-3-030-58292-0_10132.
- [77] “adsorption,” in *Dictionary Geotechnical Engineering/Wörterbuch GeoTechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 18–18. doi: 10.1007/978-3-642-41714-6_10644.

- [78] H. Boulkrah, "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants," Skikda University, Algeria, 2008. Accessed: May 28, 2023. [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj2rPvm7Jj_AhXUQeUKHVBFPAQFnoECAgQAQ&url=https%3A%2F%2Fscholar.google.com%2Fcitations%3Fuser%3D133zWdgAAAAJ%26hl%3Den&usg=AOvVaw0tb0pNAOimeA4mUizw7rx3
- [79] S. Lautrette, "Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides," UNIVERSITE DE LIMOGES, France, 2004. Accessed: May 28, 2023. [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwili8H5vZj_AhVkhP0HHbOYDscQFnoECBIQAQ&url=https%3A%2F%2Ffaure.unilim.fr%2Ftheses%2Fnxfile%2Fdefault%2Fecae3fa8-c345-4d91-900a-d5b7ff30cfd%2Fblobholder%3A0%2F2004LIMO0038.pdf&usg=AOvVaw1AHrwmXSAaZtLBmlkLVZu2
- [80] M. Toufik, "Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduaux," Université Mohamed Khider – Biskra, Algeria, 2018. [Online]. Available: <http://thesis.univ-biskra.dz/view/creators/Masmoudi=3AToufik=3A=3A.html>
- [81] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. DE GRUYTER, 2012. doi: 10.1515/9783110240238.
- [82] C. E. Chitour, "Physiochimie des surfaces," Université d'Alger, Alger, 2004.
- [83] Robert, L., "Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques.," Université Mohamed khider –Biskra, Algeria, 1989. [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiV0JHV-5j_AhXSgP0HHSbpDJsQFnoECAgQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FAbdelkader-Ouakouak%2Fpublication%2F311912074_Influence_du_pH_sur_l%27adsorption_de_la_cytosine_et_de_la_cafeine_par_le_CAP%2Flinks%2F58642f1c08ae6eb871ad04f0%2FInfluence-du-pH-sur-ladsorption-de-la-cytosine-et-de-la-cafeine-par-le-CAP.pdf&usg=AOvVaw1WcEuzONpvYdemp0wxHaey
- [84] C. Manole, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)," L'institut National Polytechnique De Toulouse, 2007. Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: <chrome-extension://mhjfbmdgcfjbbpaeojfohoefgiehjai/index.html>
- [85] Ö. Açışlı, İ. Acar, and A. Khataee, "Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: Parameters and adsorption mechanism," *Chemosphere*, vol. 295, p. 133870, May 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133870.
- [86] T. A. Aragaw and A. N. Alene, "A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics," *Emerging Contaminants*, vol. 8, pp. 59–74, 2022, doi: 10.1016/j.emcon.2022.01.002.

- [87] H. Hallaji, A. R. Keshtkar, and M. A. Moosavian, "A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 46, pp. 109–118, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2014.09.007.
- [88] A. Khamwicht, W. Dechapanya, and W. Dechapanya, "Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution using untreated venus shell," *Heliyon*, vol. 8, no. 6, p. e09610, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09610.
- [89] U. Garg, M. P. Kaur, G. K. Jawa, D. Sud, and V. K. Garg, "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, no. 1–3, pp. 1149–1157, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.040.
- [90] S. Yapar, V. Ozbudak, A. Dias, and A. Lopes, "Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 121, no. 1–3, pp. 135–139, May 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.021.
- [91] M. C. M. A. Ferraz and J. C. N. Lourenço, "The influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals," *Environ. Prog.*, vol. 19, no. 1, pp. 53–58, 2000, doi: 10.1002/ep.670190118.
- [92] W. Wang, M. Chen, L. Guo, and W.-X. Wang, "Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary," *Science of The Total Environment*, vol. 603–604, pp. 434–444, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.121.
- [93] D. Onyancha, W. Mavura, J. C. Ngila, P. Ongoma, and J. Chacha, "Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, no. 2–3, pp. 605–614, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.043.
- [94] M. Z. A. Zaimee, M. S. Sarjadi, and M. L. Rahman, "Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents," *Water*, vol. 13, no. 19, p. 2659, Sep. 2021, doi: 10.3390/w13192659.
- [95] C. Green-Ruiz, "Effect of salinity and temperature on the adsorption of Hg(II) from aqueous solutions by a Ca-montmorillonite," *Environmental Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 63–68, Jan. 2009, doi: 10.1080/09593330802503859.
- [96] A. Moumin, "Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées. Chimie inorganique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020. Français." 2020.
- [97] Rahman, Muttakin, Pal, Shafiullah, and Saha, "A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms," *Energies*, vol. 12, no. 23, p. 4565, Nov. 2019, doi: 10.3390/en12234565.
- [98] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, and I. P. Parkin, "Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs," *Small Methods*, vol. 2, no. 11, p. 1800173, Nov. 2018, doi: 10.1002/smt.201800173.
- [99] S. A. Dastgheib and D. A. Rockstraw, "A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells," *Carbon*, vol. 40, no. 11, pp. 1843–1851, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00037-4.
- [100] H.-J. Choi, S.-W. Yu, and K. H. Kim, "Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions," *Journal of the*

- Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 63, pp. 482–489, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.03.005.
- [101] A. Nilchi, A. Khanchi, H. Atashi, A. Bagheri, and L. Nematollahi, “The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, no. 3, pp. 1271–1276, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.043.
- [102] B. Volesky, “Biosorption and me,” *Water Research*, vol. 41, no. 18, pp. 4017–4029, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.05.062.
- [103] V. M. Boddu, K. Abburi, A. J. Randolph, and E. D. Smith, “Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent,” *Separation Science and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 1365–1381, Apr. 2008, doi: 10.1080/01496390801940762.
- [104] X. Wang *et al.*, “Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 3137–3141, Sep. 2009, doi: 10.1021/nl901260b.
- [105] A. Wingen, F. Kleitz, and F. Schüth, “Ordered Mesoporous Materials: Preparation and Application in Catalysis,” in *Basic Principles in Applied Catalysis*, M. Baerns, Ed., in Springer Series in Chemical Physics, vol. 75. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 281–319. doi: 10.1007/978-3-662-05981-4_8.
- [106] D. Zhao, “Functional mesoporous materials,” *Nano Res.*, vol. 14, no. 9, pp. 2888–2890, Sep. 2021, doi: 10.1007/s12274-021-3766-4.
- [107] J. S. Beck *et al.*, “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, Dec. 1992, doi: 10.1021/ja00053a020.
- [108] S. Dourdain, D. T. Britton, H. Reichert, and A. Gibaud, “Determination of the elastic modulus of mesoporous silica thin films by x-ray reflectivity via the capillary condensation of water,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, p. 183108, Nov. 2008, doi: 10.1063/1.2996412.
- [109] O. Olkhoviyk and M. Jaroniec, “Synthesis and adsorption properties of periodic mesoporous organosilicas with large heterocyclic bridging groups,” in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 197–204. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80208-3.
- [110] R. M. Grudzien, B. E. Grabicka, and M. Jaroniec, “Adsorption and structural properties of channel-like and cage-like organosilicas,” *Adsorption*, vol. 12, no. 5–6, pp. 293–308, Sep. 2006, doi: 10.1007/s10450-006-0560-2.
- [111] Grudzien, Rafal M., “Synthesis And Characterization Of Ordered Cagelike Siliceous Mesostructures With Organic Pendant And Bridging Groups,” Kent State University, Kent State University, USA, 2008. Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiAwNGahpv_AhV27LsIHYWeCnsQFnoECA8QAQ&url=https%3A%2F%2Fetd.ohiolink.edu%2Fapexprod%2Frs_etd%2Fsend_file%2Fsend%3Faccession%3Dkent1226507948%26disposition%3Dinline&usg=AOvVaw3oOpKWsOUs2ype5WZVr_vp
- [112] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, “Relations between Pore Structure Parameters and Their Implications for Characterization of MCM-41 Using Gas Adsorption and X-ray

- Diffraction,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 492–500, Feb. 1999, doi: 10.1021/cm981006e.
- [113] V. Meynen, P. Cool, and E. F. Vansant, “Verified syntheses of mesoporous materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 125, no. 3, pp. 170–223, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
- [114] Chamila, Asanka G., “Soft Templating Synthesis of Mesoporous Silica-based Materials for Environmental Applications,” Kent State University, Kent State University, USA, 2017. Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017PhDT.....18G/abstract>
- [115] M. Mandal and M. Kruk, “Surfactant-Templated Synthesis of Ordered Silicas with Closed Cylindrical Mesopores,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 149–154, Jan. 2012, doi: 10.1021/cm202577g.
- [116] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 2813–2826, Oct. 1999, doi: 10.1021/cm990185c.
- [117] 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, Jan. 1998, doi: 10.1126/science.279.5350.548.
- [118] Y.-J. Han, G. D. Stucky, and A. Butler, “Mesoporous Silicate Sequestration and Release of Proteins,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 42, pp. 9897–9898, Oct. 1999, doi: 10.1021/ja992138r.
- [119] V.-T. Hoang, Q. Huang, M. Eić, T.-O. Do, and S. Kaliaguine, “Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials,” *Langmuir*, vol. 21, no. 5, pp. 2051–2057, Mar. 2005, doi: 10.1021/la048349d.
- [120] M. Cavalleri *et al.*, “Analysis of silica-supported vanadia by X-ray absorption spectroscopy: Combined theoretical and experimental studies,” *Journal of Catalysis*, vol. 262, no. 2, pp. 215–223, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.013.
- [121] C. Hess, “Nanostructured Vanadium Oxide Model Catalysts for Selective Oxidation Reactions,” *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 2, pp. 319–326, Feb. 2009, doi: 10.1002/cphc.200800585.
- [122] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, and M. Jaroniec, “Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 48, pp. 11465–11471, Dec. 2000, doi: 10.1021/jp002597a.
- [123] C. Yu, J. Fan, B. Tian, and D. Zhao, “Morphology Development of Mesoporous Materials: a Colloidal Phase Separation Mechanism,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 889–898, Mar. 2004, doi: 10.1021/cm035011g.
- [124] N. Rahmat, F. Hamzah, N. Sahiron, M. Mazlan, and M. M. Zahari, “Sodium silicate as source of silica for synthesis of mesoporous SBA-15,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, p. 012011, Jun. 2016, doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012011.
- [125] Q. N. Khanh Nguyen, N. T. Yen, N. D. Hau, and H. L. Tran, “Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards,” *Journal of Chemistry*, vol. 2020, pp. 1–8, Mar. 2020, doi: 10.1155/2020/8456194.

- [126] A. Vinu, K. Z. Hossain, and K. Ariga, "Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica," *J. Nanosci. Nanotech.*, vol. 5, no. 3, pp. 347–371, Mar. 2005, doi: 10.1166/jnn.2005.089.
- [127] N. S. Zaharudin, E. D. Mohamed Isa, H. Ahmad, M. B. Abdul Rahman, and K. Jumbri, "Functionalized mesoporous silica nanoparticles templated by pyridinium ionic liquid for hydrophilic and hydrophobic drug release application," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 24, no. 3, pp. 289–302, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jscs.2020.01.003.
- [128] O. Osta *et al.*, "Direct Synthesis of Mesoporous Organosilica and Proof-of-Concept Applications in Lysozyme Adsorption and Supported Catalysis," *ACS Omega*, vol. 5, no. 30, pp. 18842–18848, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01996.
- [129] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves," *Science*, vol. 267, no. 5199, pp. 865–867, Feb. 1995, doi: 10.1126/science.267.5199.865.
- [130] X. Liu *et al.*, "Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys," *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 10, pp. 8671–8677, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2012.12.025.
- [131] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho, and S. Kim, "Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications," *Biosensors*, vol. 13, no. 1, p. 36, Dec. 2022, doi: 10.3390/bios13010036.
- [132] D. Tosi, *Optical Fiber Biosensors: Device Platforms, Biorecognition, Applications*. London: Academic Press, an imprint of Elsevier, 2022.
- [133] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, Jun. 1998, doi: 10.1021/ja974025i.
- [134] G. Calleja, R. Sanz, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, "Influence of Drying Conditions on Amine-Functionalized SBA-15 as Adsorbent of CO₂," *Top Catal*, vol. 54, no. 1–4, pp. 135–145, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11244-011-9652-7.
- [135] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, "Development of high efficiency adsorbents for CO₂ capture based on a double-functionalization method of grafting and impregnation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 6, p. 1956, 2013, doi: 10.1039/c2ta01343f.
- [136] T.-H. Liou, G.-W. Chen, and S. Yang, "Preparation of Amino-Functionalized Mesoporous SBA-15 Nanoparticles and the Improved Adsorption of Tannic Acid in Wastewater," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 5, p. 791, Feb. 2022, doi: 10.3390/nano12050791.
- [137] N. Hiyoshi, K. Yogo, and T. Yashima, "Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 84, no. 1–3, pp. 357–365, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.06.010.
- [138] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, and C. Hess, "Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 110–118, Feb. 2011, doi: 10.3762/bjnano.2.13.
- [139] L. Munguía-Cortés *et al.*, "APTES-Functionalization of SBA-15 Using Ethanol or Toluene: Textural Characterization and Sorption Performance of Carbon Dioxide," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, Jan. 2018, doi: 10.29356/jmcs.v61i4.457.

- [140] C. K. Lee and K.-I. Rhee, "Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 1, pp. 17–21, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00037-X.
- [141] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, "Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 158, pp. 309–317, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.03.053.
- [142] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, Nov. 2003, doi: 10.1021/jp035877+.
- [143] B. Lee, Y. Kim, H. Lee, and J. Yi, "Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 50, no. 1, pp. 77–90, Dec. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00437-1.

Chapitre II :

Partie expérimentale

II-1 Introduction

Ce chapitre englobe la synthèse et la caractérisation des matériaux, ainsi que le dispositif d'adsorption qui concerne la rétention des polluants inorganiques à savoir le mercure (Hg) et le plomb (Pb).

II-2 Produits et matériaux utilisés

II-2-1 Produits utilisés

Les différents produits chimiques utilisés au cours de l'étude expérimentale et leurs propriétés sont regroupés dans le **tableau II-1**.

Tableau II- 1: Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)
Acide acétique (CH ₃ COOH)	60.05	99.8	1.05
Acétate de sodium (CH ₃ COONa)	82.03	99	1.53
Acide chlorhydrique (HCl)	36,46	32	1,16
Éthanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	>99,8	1,3611
Tetraethyl Orthosilicate TEOS (C ₂ H ₅ O) ₄ Si	208,33	98	1,382
Pluronic P123 (OE) ₂₀ (OP) ₇₀ (OE) ₂₀	5800	80	//
APTES-3-minopropyltrimethoxysilane H ₂ N(CH ₂) ₃ .Si(OCH ₃) ₃	179,29	97	1,027
3-Mercaptopropyl trimethoxysilane HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	196.34	95	1,039
Plomb (Pb)	207,2	>99	11.34
Mercure (Hg)	200.59	99.9	13,5336

II-2 Synthèse des matériaux

II-2-1 Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15

La SBA-15 est synthétisée en utilisant le copolymères tri blocs amphiphiles, poly (oxyde d'éthylène) -b-poly (oxyde de propylène) -b-poly (oxyde d'éthylène) ou PEO-PPO-PEO comme agent structurant dans un milieu acide suivant le protocole illustré dans la **Figure II-1**

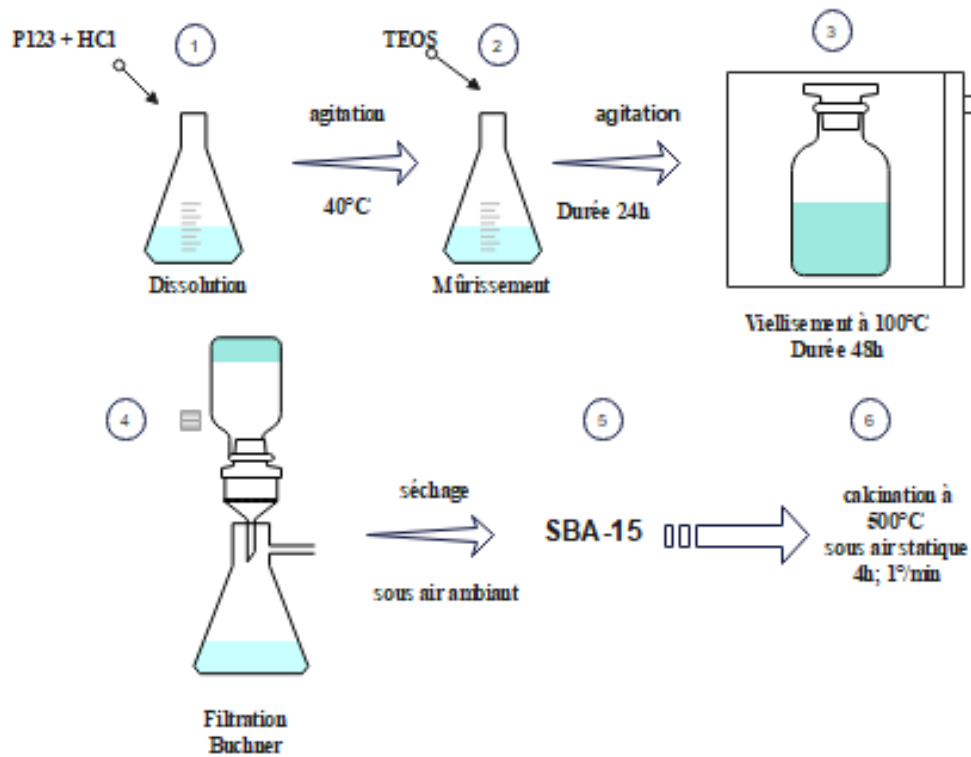


Figure II- 1 : Synthèse de SBA-15 calcinée

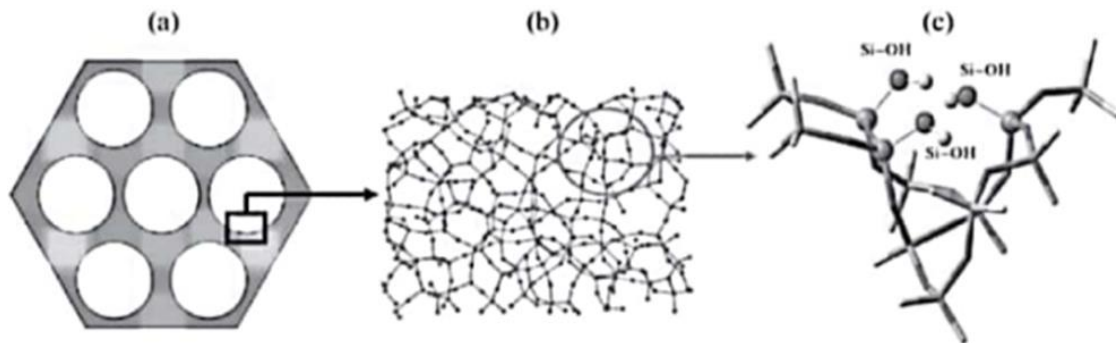


Figure II- 2 : (a) La structure du SBA-15. (b) Le cadre du SBA-15. (c) Le modèle de cluster du SBA-15 [144].

II-2-2 Fonctionnalisation du SBA-15

La fonctionnalisation du SBA-15 a été réalisée à l'aide de 3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTES) ou de 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ selon le protocole décrit ci-dessous :

1g de SBA-15 est solubilisé dans 50 ml d'eau distillée, après 1 heure d'agitation et de chauffage à 60°C, 50 ml d'éthanol sont ajoutés au mélange, puis laissés en agitation pendant 30 minutes. Une quantité d'agent de fonctionnalisation (3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTES) ou 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) est ajoutée à la solution, suivie de l'ajout de 25 ml d'éthanol tout en maintenant la température à 60°C sous agitation pendant 24 heures. Le solide est récupéré par centrifugation et lavage répété à l'éthanol et à l'eau, suivi d'un séchage à 100°C.

Les matériaux obtenus sont nommés en fonction de l'agent de fonctionnalisation utilisé, c'est-à-dire :

- **SBA-15-A**, pour la SBA-15 fonctionnalisée avec APTES
- **SBA-15-C**, pour la SBA-15 fonctionnalisée avec 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

II-2-3 Caractérisation des matériaux préparés

Les matériaux préparés sont caractérisés par :

- Diffraction des Rayons X (DRX)
- Brunauer, Emmett, Teller (BET)
- Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

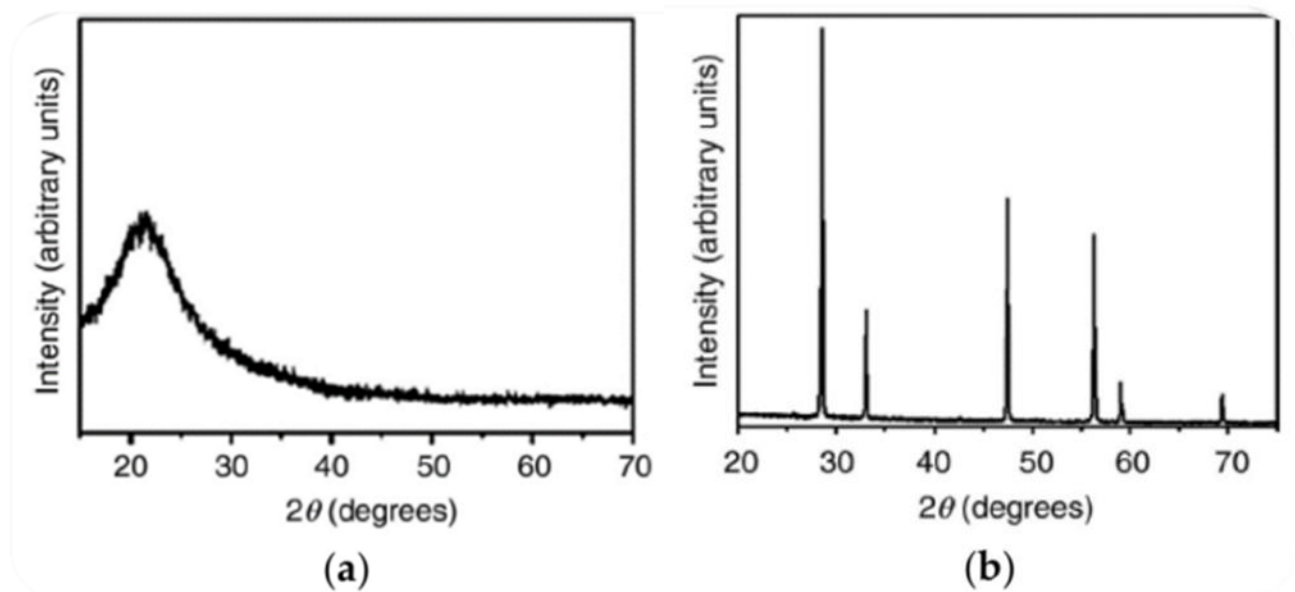
II-2-3-1 Diffraction des Rayons X (DRX)

A- Principe

La diffraction des rayons X est utilisée pour la caractérisation des empreintes digitales des matériaux cristallins et pour la détermination de leurs structures. Chaque solide cristallin présente un motif de poudre de rayons X caractéristique et unique qui peut être utilisé comme empreinte digitale pour l'identifier [145]. La diffraction des rayons X (DRX), méthode non destructive, est utilisée pour obtenir des informations précises sur la structure cristalline, la nature des phases, la taille des grains cristallins et les paramètres du réseau. Pour la mesure par XRD, l'échantillon est généralement préparé sous forme de poudre [146]. La diffraction d'un faisceau de rayons X frappant un cristal se produit parce que la longueur d'onde du faisceau de rayons X est similaire à l'espacement des atomes (1AU). Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre l'arrangement tridimensionnel régulier des atomes dans un cristal, la plupart des rayons X interfèrent de manière destructive les uns avec les autres. La plupart des rayons X interfèrent de manière destructive les

uns avec les autres, mais dans certaines directions spécifiques, ils interfèrent de manière constructive, ce qui donne lieu à une interférence constructive des rayons X diffusés. Il convient de noter ici que la disposition ordonnée (périodicité) des structures atomiques dans les solides provoque une interférence constructive et qu'il existe une forte corrélation entre la périodicité et la diffraction, c'est-à-dire que des angles de diffraction plus élevés sont observés lorsque la périodicité est plus courte et vice versa. [147].

En raison de l'absence d'arrangement périodique dans les matériaux amorphes, le graphique XRD n'indique que le pic moyen maximal à un certain angle de diffraction, alors que les matériaux cristallins présentent plusieurs pics XRD distincts en raison de l'arrangement périodique des atomes [147].



(a) un matériau amorphe

(b) un matériau cristallin [147]

Figure II- 3: Diffractogramme des rayons X

B- Loi de Bragg

Chaque cristallite bien orientée émet alors des rayons diffractés faisant un angle de 2θ avec le faisceau incident. Ces rayons sont détectés par un compteur à scintillation et la loi de Bragg suivante est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda$$

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 n le nombre d'ordres de diffraction [45].

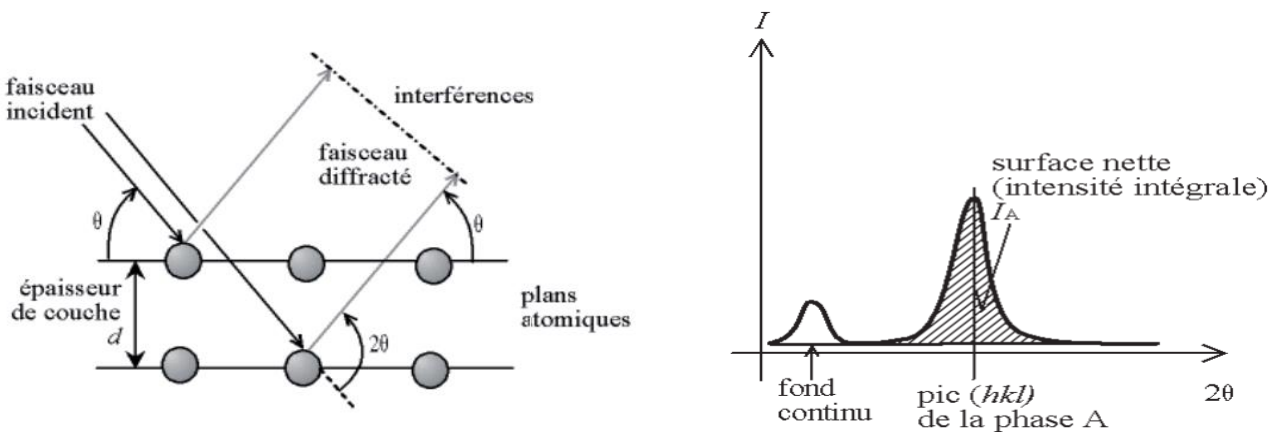


Figure II- 4: Principe de la loi de Bragg [148], [149]

C- Analyse

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



Figure II- 5: Diffractomètre Rigaku miniflex 600.

II-2-3-2 Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET)

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques de SBA-15, SBA-15-A et SBA-15-C par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) en utilisant le NOVA 1000e (colorimètre quantique) du laboratoire LCSCO.

La méthode BET est une technique basée sur les interactions Van der Waals à l'équilibre entre les molécules de gaz et les particules solides, qui quantifie la surface spécifique (SSA), la distribution de la taille des pores (PSD) et le volume des pores des solides et des poudres. La théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) est une approche courante pour estimer la SSA qui étend le modèle d'adsorption moléculaire monocouche de Langmuir aux couches multicouches. Elle repose sur une isotherme d'adsorption à l'équilibre, mesurée au point d'ébullition normal de l'adsorbat, par exemple 77 K ou 87 K pour N₂ et Ar, respectivement [150]. L'adsorption de plusieurs couches de molécules d'azote à 77 K augmente avec la pression. L'isotherme d'adsorption est obtenue en travaillant sous pression accrue, puis l'isotherme de désorption est obtenue en travaillant sous pression réduite. Dans la théorie BET, on suppose une adsorption multicouche où toutes les couches sont en équilibre (et n'interagissent pas les unes avec les autres) [45].

L'équation de B.E.T. est définie comme suit [151] :

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} P/P_0$$

Où : n - est la quantité spécifique de gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 ,

n_m - est la capacité monocouche du gaz adsorbé,

P - est la pression,

P_0 - est la pression de saturation d'une substance adsorbée à la température d'adsorption,

C - est la constante BET qui est exponentiellement liée à l'énergie d'adsorption monocouche.

Le paramètre C permet d'obtenir la forme d'une isotherme dans la gamme BET. Il convient de noter que la méthode BET implique la transformation d'une isotherme BET, ce qui permet d'obtenir un tracé BET [151].

Selon la classification de l'UICPA :

- Les isothermes réversibles de type I
- Les isothermes réversibles de type II
- Les isothermes réversibles de type III
- Les isothermes de type IV
- Les isothermes de type V
- L'isotherme de type VI

Pour calculer la surface spécifique BET à partir d'un tracé BET en fonction de P/P_0 , il faut sélectionner une plage BET linéaire sur le tracé qui doit posséder un coefficient de régression élevé.

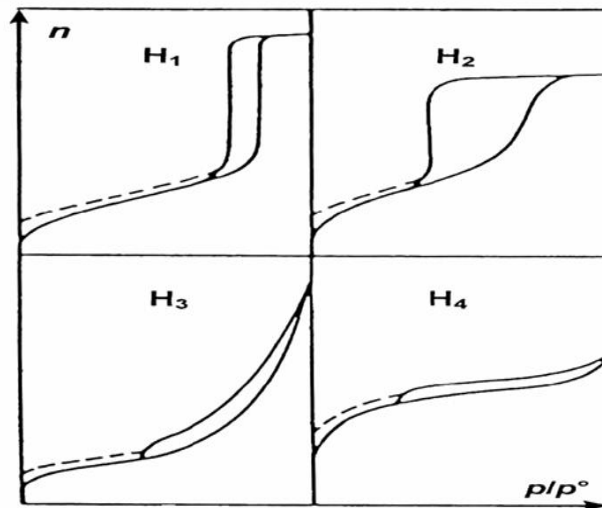


Figure II- 6: Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C.

L'IUPAC a classé quatre types d'hystérésis trouvés dans le processus d'analyse d'adsorption physique de gaz : 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 [45]. Connaissant la surface occupée par une mole d'azote, on peut utiliser la relation suivante pour obtenir la surface spécifique de l'échantillon :

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

- ✓ **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 mesurer les caractéristiques de la structure BET, un échantillon de masse connu est placé dans une cellule de mesure et dégazé à 250 °C. L'échantillon dégazé est ensuite pesé pour quantifier la perte de masse. L'échantillon dégazé est ensuite pesé pour quantifier la perte de masse. Les cellules sont ensuite placées dans la station de mesure, qui se trouve dans le dewar d'azote liquide

(77 K) pendant l'analyse. Le modèle BET permet de mesurer le volume d'adsorption d'une seule couche dans la plage spécifiée, l'isotherme d'adsorption ($0,01 < P / P^0 < 0,2$) [45].

Nous identifions le volume des pores par condensation capillaire de l'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 grands. La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) estime la distribution de la taille des pores à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption. Nous calculons ensuite le diamètre total moyen à l'aide de la relation suivante :

$$d = \left(\frac{4V}{S} \right) \cdot 10^4$$

- **d**: diamètre moyen (Å^0)
- **V** : volume poreux total (cm^3)
- **S** : surface spécifique (m^2 / g)



Figure II- 7 : Appareil micromeritics NOVA 1000e.

II-2-3-3 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique permet d'identifier les groupements chimiques des composés. Le principe de l'analyse est basé sur la vibration des liaisons inter-atomiques sous l'action d'un rayonnement infrarouge. Chaque groupement vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. Les longueurs d'onde d'absorption dépendent de la liaison et du milieu environnant.

Les spectres infrarouges ont été collectés sur un équipement spectromètre à transformée de Fourier « Agilent Technologies Cary 600 séries FTIR Spectromètre » au niveau du laboratoire LCSCO (Figure II-8).



Figure II- 8 : Spectromètre à transformée de Fourier « Agilent Technologies Cary 600 séries FTIR Spectromètre ».

II-3 Adsorption des métaux lourds

II-3-1 Adsorption mode opératoire

Les expériences d'adsorption d'ions de métaux lourds (polluants de l'eau) à partir de solutions aqueuses ont été réalisées dans différentes conditions de masse, concentration et de temps.

Le contact entre une masse connue de chaque adsorbant testé et le polluant choisi, (mercure ou plomb) dans des solutions, a été effectué à différents intervalles de temps dans un bécher à différent intervalle de temps. Les matériaux mésoporeux préparés qui ont été utilisés sont le SBA-15, le SBA-15-A et le SBA-C.

La détermination des concentrations des polluants avant durant et après l'adsorption est faite à l'aide de deux techniques à savoir la spectroscopie d'UV-visible et spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA).

Dans le cas du Hg (II) la détermination a été faite à l'aide de l'UV-Visible, par contre avant l'analyse la solution du mercure subit une complexation avec le xylénol. Pour les ions du Pb (II) la détermination a été faite à l'aide de l'absorption atomique.

II-3-2 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)

A- Principe

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une procédure analytique spectrale pour la détermination quantitative des éléments chimiques en utilisant l'absorption de la radiation optique (lumière) par des atomes libres à l'état gazeux [152].

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, tous originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités [153]. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de « Beer Lambert » :

$$\log(I_0/I) = K.L.C$$

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.

II-3-2-1 Analyse

La mesure a été effectuée sur le spectromètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A Analyste 300 (**Figure II-9**), en utilisant une lampe à cathode creuse et un courant de travail de 5-50mA. Juste avant de commencer l'analyse, une série de courbes d'étalonnage a été réalisée pour l'élément métallique (plomb) à tester et les paramètres de mesure (**Figure II-10**), comme indiqué dans le

Tableau II-2. En fonction des conditions d'analyse, telles que la fente (sensibilité) et la linéarité maximale de chaque ion métallique, préparer une solution standard avant chaque mesure.



Figure II- 9 : Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyste 300.

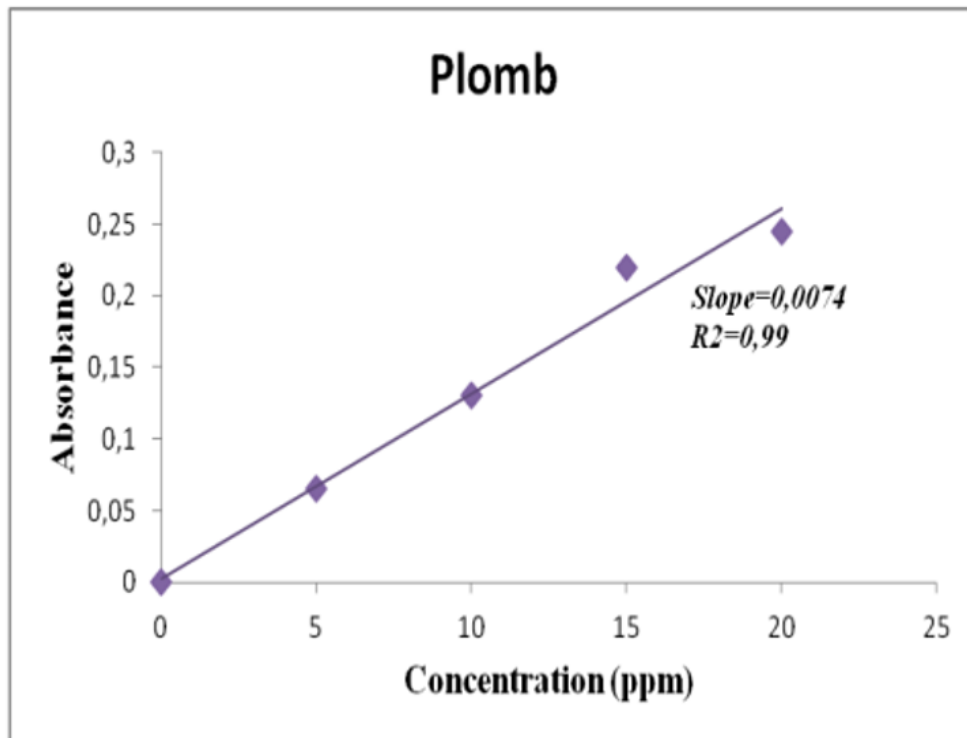


Figure II- 10: Courbe d'étalonnage d'ion Pb (II)

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	405,8	5	10	15	20

II-3-3 Spectroscopie UV-Visible :

• Principe :

Nous avons mesuré les concentrations des polluants par l'UV-visible du laboratoire de Chimie Appliquée (LACC), de l'université de Ain Temouchent.

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est l'adsorption d'un rayon par des molécules ce qui va créer une transition des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. L'adsorption électronique se fait soit dans le domaine de l'ultra-violet (190-400nm) soit dans le domaine du visible (400-800nm) ce qui permet d'obtenir des informations sur la structure électronique des produits à analyser.

Cette méthode repose sur la loi de Beer Lambert qui est [154].

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Où :

A : absorbance de la solution.

ϵ : coefficient d'atténuation molaire.

L : longueur de la cellule utilisée dans l'analyse.

C : la concentration de l'entité chimique.

Références

- [144] B. Liu and D. Wang, “A DFT Study on the Selective Oxidation of Ethane Over Pure SBA-15 and SBA-15-supported Vanadium Oxide,” *Kinet Catal*, vol. 59, no. 4, pp. 393–404, Jul. 2018, doi: 10.1134/S0023158418040067.
- [145] D. A. K. Ghatage and S. G. Kanitkar, “Characterization of Materials by X-Ray Diffraction,” *International Journal of Engineering Research*, vol. 8, no. 11.
- [146] S. Neethu and M. Jyothis, “Applications of microbially derived nanomaterials in disease prevention and treatment,” in *Recent Advances in Aquaculture Microbial Technology*, Elsevier, 2023, pp. 103–125. doi: 10.1016/B978-0-323-90261-8.00004-3.
- [147] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, p. 205, Feb. 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [148] S. Frédéric, L. Jean, and C. Jean-Marc, “La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques.” Centre de Recherches de l’Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS, 2014. [Online]. Available: chrome-extension://mhjfbmdgcfjbbpaeojofohoefgihjai/index.html
- [149] Zeggai, Fatima Zohra, “Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites par Polymérisation de l’Aminobenzylamine et l’Aniline dopées par la Maghnite échangée,” 2016.
- [150] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, “Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 11, pp. 2781–2791, Nov. 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [151] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, and I. P. Parkin, “Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs,” *Small Methods*, vol. 2, no. 11, p. 1800173, Nov. 2018, doi: 10.1002/smt.201800173.
- [152] Santhosh Paudel, , Dr. Satish Kumar2, and , Dr. Arunabha Mallik, “Atomic absorption spectroscopy,” *EPRA*.
- [153] B. M. W. B. Khiereddine, “Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d’absorption atomique (SAAF et SAAET),” Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), Boumerdes, 2011.
- [154] J. M. Parnis and K. B. Oldham, “Beyond the Beer–Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 267, pp. 6–10, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.06.006.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III-1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur l'étude des propriétés/nature de la silice mésoporeuse synthétisée (SBA-15) et de ses homologues fonctionnalisés (SBA15-A, SBA15-C) après fonctionnalisation avec (3-aminopropyl) tri-éthoxysilane (APTES) et 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane respectivement, ainsi que sur l'analyse des résultats obtenus à partir de leur optimisation pour la procédure d'adsorption. À cette fin, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption-désorption d'azote (BET) et la spectroscopie infrarouge (IR). La capacité d'adsorption des matériaux synthétisés a été testée par l'adsorption de deux métaux lourds distincts, à savoir le mercure Hg (II) et le plomb Pb (II). Ainsi qu'une optimisation de quelques paramètres d'adsorption ; la variation des paramètres physico-chimiques d'adsorption (masse d'adsorbant, concentration de polluant, temps d'agitation de l'adsorption et nature de polluant), a été effectuée par la suite.

III-2 Résultats

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

La figure III-1 présente les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et SBA-15-A, obtenus dans une gamme d'angles de balayage de 2° à 80° qui montrent la présence d'un anneau de diffusion, démontrant l'absence d'une phase cristalline SiO_2 dans le SBA-15, ce qui confirme la caractère amorphe de la SBA-15 (une caractéristique de la structure amorphe des parois du SBA-15) [125].

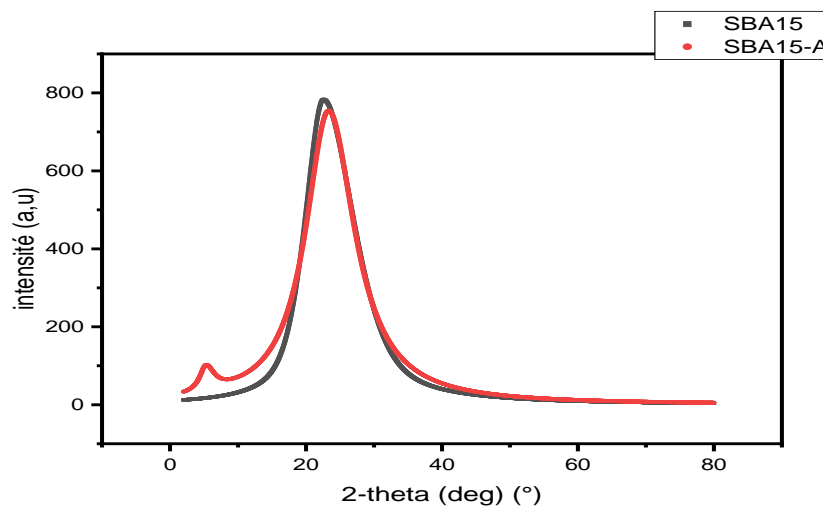


Figure III- 1: Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15, SBA-15-A

Les diffractogrammes des deux matériaux analysés avant et après la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse avec des APTES sont similaires, ce qui montre qu'il n'y a pas de changement global significatif dans la structure et la cristallinité [155]. Cette observation confirme que le SBA-15/APTES a conservé sa structure [156] cité par [136]. Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation des parois de la matrice et des pores n'affecte pas de manière significative l'ordre structurel [155].

III-2-2 Analyse structurale par Infra-Rouge

La SBA-15 synthétisé à partir du TEOS comme source de silice et le très bloc copolymère comme agent structurant a été analysé par spectroscopie FTIR. Les spectres FTIR des deux matériaux SBA-15, amino-fonctionnalisés (SBA-15-A) et fonctionnalisés à la 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane (SBA-15-C) sont présentés respectivement dans la figure III-2

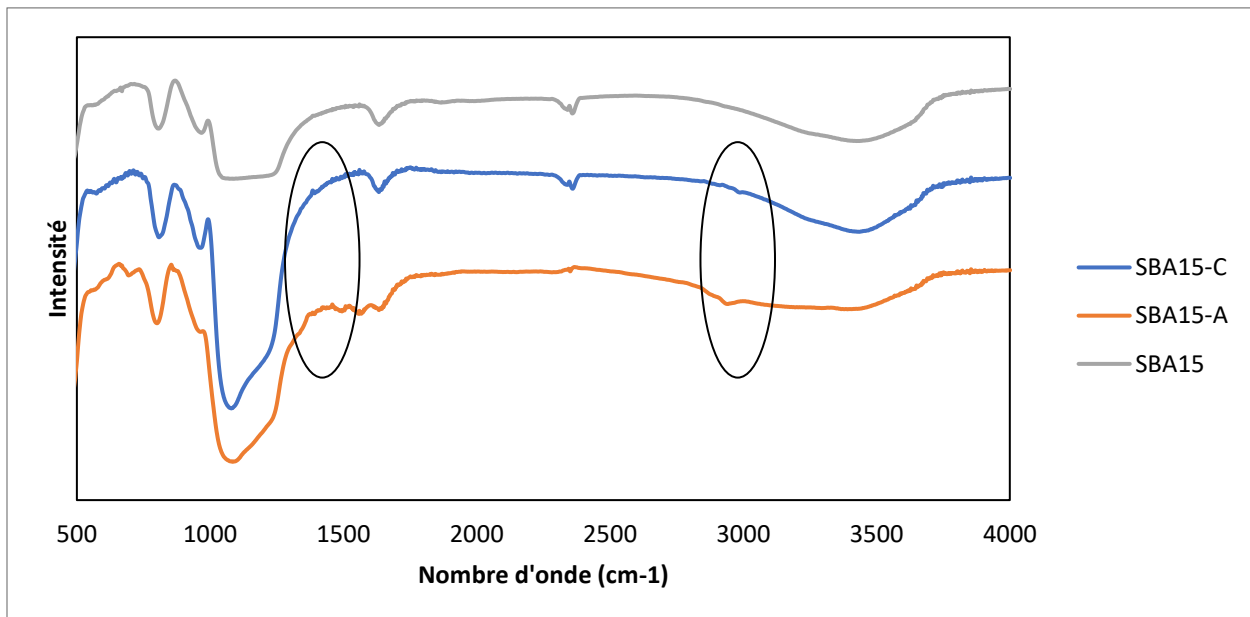


Figure III- 2 : Infra-Rouge des matériaux synthétisés

Pour la SBA-15 non fonctionnalisée, le spectre d'infrarouge présente ; un large pic aux environs de 3471cm^{-1} caractéristique aux groupes OH (vibration d'élongation de la liaison O-H des groupes silanols et des molécules d'eau absorbées restantes dans l'échantillon). La vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau apparaît au nombre d'ondes 1644cm^{-1} . Le pic fort caractéristique du siloxane (-Si-O-Si-) pour la SBA-15 apparaisse à 1088cm^{-1} . La vibration d'élongation de la liaison Si-OH des groupes silanols est observée à 949cm^{-1} . La vibration de basculement de la liaison Si-

O est observée à 469 cm^{-1} [117] cité par [125]. On observe aussi l'absence de la bande caractéristique la vibration d'élongation du groupement C-H au environ de 2920 cm^{-1} , ce qui indique l'élimination du tribloc copolymère au cours de la calcination, par contre on observe l'apparitions de cette bande après greffage de la SBA-15 avec les groupes fonctionnels [157] cité par [136]. Les spectres FT-IR de ; SBA-15-A et SBA-15-C ont montré toutes les vibrations caractéristiques du SBA-15 calciné. En outre, les spectres ont mis en évidence la fonctionnalisation APTES et 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane en donnant les vibrations d'élongation CH_2 caractéristiques des groupes alkyl juste en dessous de 3000 cm^{-1} . La vibration de déformation des groupes CH_2 a été considérée comme un épaulement juste en dessous de 1500 cm^{-1} . Une preuve supplémentaire à l'appui de la fonctionnalisation est obtenue par la diminution significative de l'intensité de la vibration d'étirement OH proche de 3460 cm^{-1} et de sa vibration de flexion proche de 1640 cm^{-1} . Autant de Si-OH défectueux groupes ont été utilisés pour la fonctionnalisation, la majeure partie de l'eau absorbée en eux pourrait être perdue. L'effet cumulatif de tous ces facteurs a diminué l'intensité du pic.

III-2-3 : Etude par adsorption d'azote des matériaux synthétisés

Les propriétés texturales du matériau mésoporeux avant et après fonctionnalisation par l'APTES ont été déterminées par adsorption-désorption d'azote à 77 K . Les surfaces spécifiques des deux matériaux ont été déterminées à l'aide de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les caractéristiques texturales de ces matériaux sont résumées dans le **tableau III-1**.

Tableau III- 1 : Caractéristiques texturales des matériaux synthétisés

Matériaux	Surface BET (m^2/g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15	351	8
SBA-15-A	300	7

Ces propriétés texturales des matériaux de silice mésoporeuse ordonnée, SBA-15, sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs [45].

Une observation particulière ressort de ces résultats après fonctionnalisation avec l'organosilane (APTES), à savoir une réduction de la surface spécifique et du diamètre des pores du SBA-15. Cette réduction est due au fait que le composé utilisé pour la fonctionnalisation (APTES) forme une couche fine et uniforme sur la surface de la SBA-15, ce qui montre que le ligand APTES a été bien incorporé dans les canaux des matériaux mésoporeux [136].

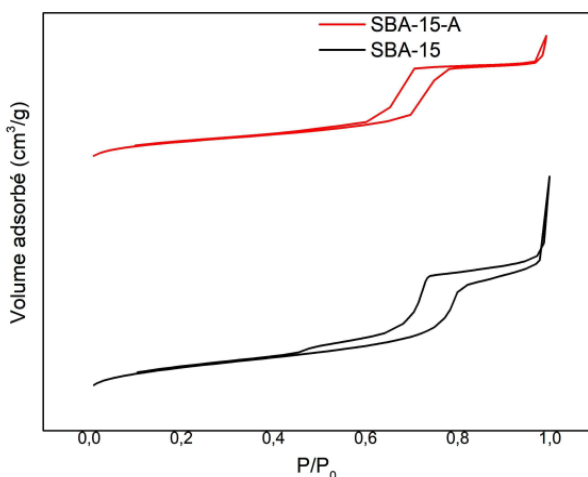


Figure III- 3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15, SBA-15-A.

La **Figure III-3** présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le SBA-15 et le SBA-15-A. Conformément à la nomenclature définie par l'UICPA, ces isothermes d'adsorption et de désorption sont de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, ce qui confirme la mésoporosité du matériau natif SBA-15 et du matériau fonctionnalisé SBA-15-A. Il est important de noter que pour ces matériaux, le saut de condensation capillaire est abrupt, ce qui signifie que la taille des pores est homogène.

III-3 Adsorption

Pour ce projet, nous avons étudié les capacités d'adsorption de la SBA-15 synthétisés et de ses homologues fonctionnalisés SBA-15-A et SBA-15-C en tant qu'adsorbants pour l'élimination des métaux lourds (Hg et Pb) des solutions aqueuses en fonction des paramètres suivants : -

- Concentration initiale en ions métalliques
- Type de polluant
- Type d'adsorbant
- Temps de contact

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation de l'adsorbat en fonction du temps sous la forme d'un pourcentage de rendement effectif.

Le pourcentage de rendement est exprimé selon l'équation suivante :

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

Où : C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et finale de l'ion métallique (mg/l)

III-3-1 Résultats

Des expériences de temps de contact sur l'adsorption de Hg (II) et de Pb (II) ont été réalisées à température ambiante et au pH = 4,13. Nous avons évalué l'effet des paramètres d'adsorption suivants : la concentration initiale de l'adsorbat, le type de polluant et la masse de l'adsorbant en faisant varier chacun d'entre eux tandis que les autres restent à des valeurs constantes.

III-3-1-1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques Hg (II) et Pb (II) sur les matériaux mésoporeux synthétisés a été réalisé à température ambiante, au pH = 4.13 de chaque solution avec différentes concentrations initiales. Il est important de noter que le processus d'adsorption est très rapide tant sur le SBA-15-A que sur le SBA-15-C ; plus de 93% de l'ion métallique Hg (II) est éliminé après 15 minutes en contact avec le SBA-15-A et plus de 95% pour le SBA-15-C. Pour le SBA-15, par contre, le processus est beaucoup plus lent, 95% des ions métalliques n'étant éliminés qu'après 50 minutes de contact. La même observation est faite pour l'adsorption de l'ion métallique Pb (II) où plus de 90 % de l'ion métallique est éliminé après 5 minutes de contact en présence de la SBA-15-A et plus de 85 % pour la SBA-15-C alors que pour la SBA-15, seulement 60 % est éliminé après 5 minutes. Il est important de noter que bien que la surface spécifique du SBA-15 soit légèrement supérieure ($351 \text{ m}^2/\text{g}$) à celle du SBA-15-A ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) et, sa capacité d'adsorption pour l'ion métallique étudié est inférieure à celle du SBA-15-A, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption de ces ions métalliques n'est pas physique mais plutôt chimique [158] cité par [45].

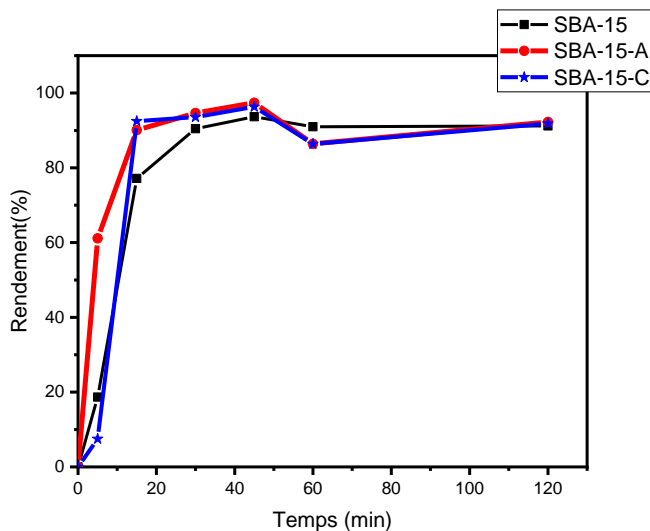


Figure III- 4: Effet du temps de contact 25ppm Hg (II)

III-3-1-2 Effet de la concentration initiale en métaux ioniques (adsorbat)

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions métalliques sur la capacité d'adsorption des différents adsorbants synthétisés. Les tests ont été réalisés avec deux concentrations initiales en ions métalliques (Hg (II) et Pb (II) pour la SBA-15, SBA-15-A et SBA-15-C à la température ambiante (25°C±2), pendant 120 minutes de contact comme le montrent les figures ci-dessous.

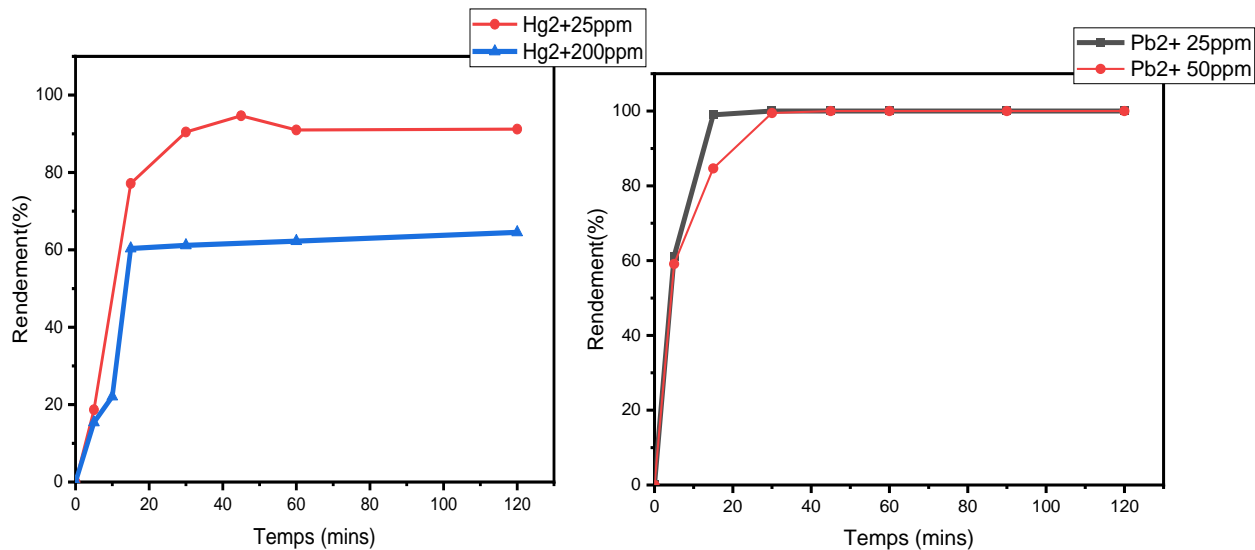


Figure III- 5: Effet de la concentration de polluants du SBA-15 à 10mg.

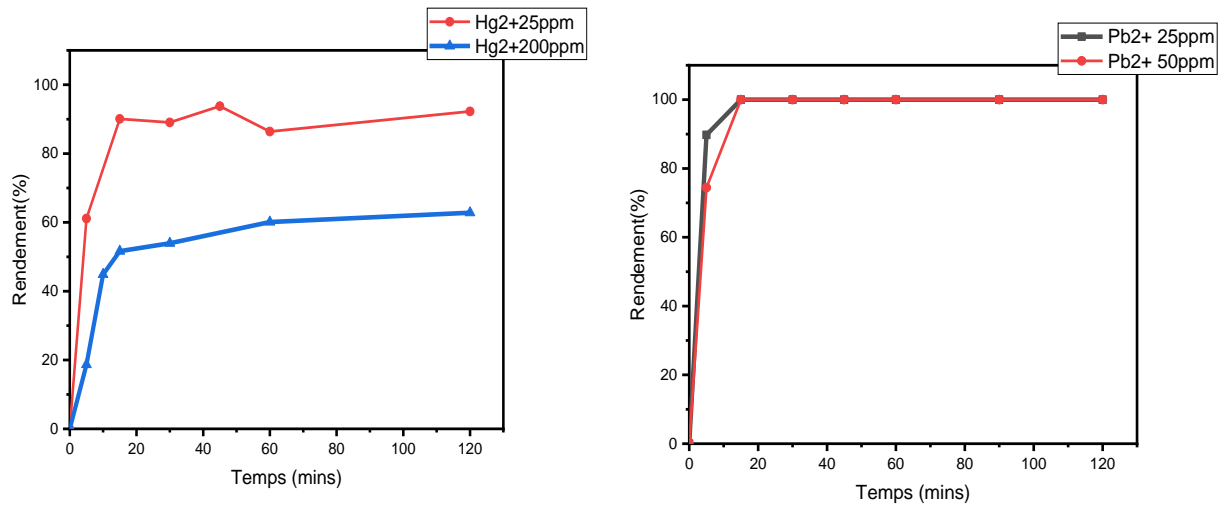


Figure III- 6: Effet de la concentration de polluants du SBA-15-A à 10mg.

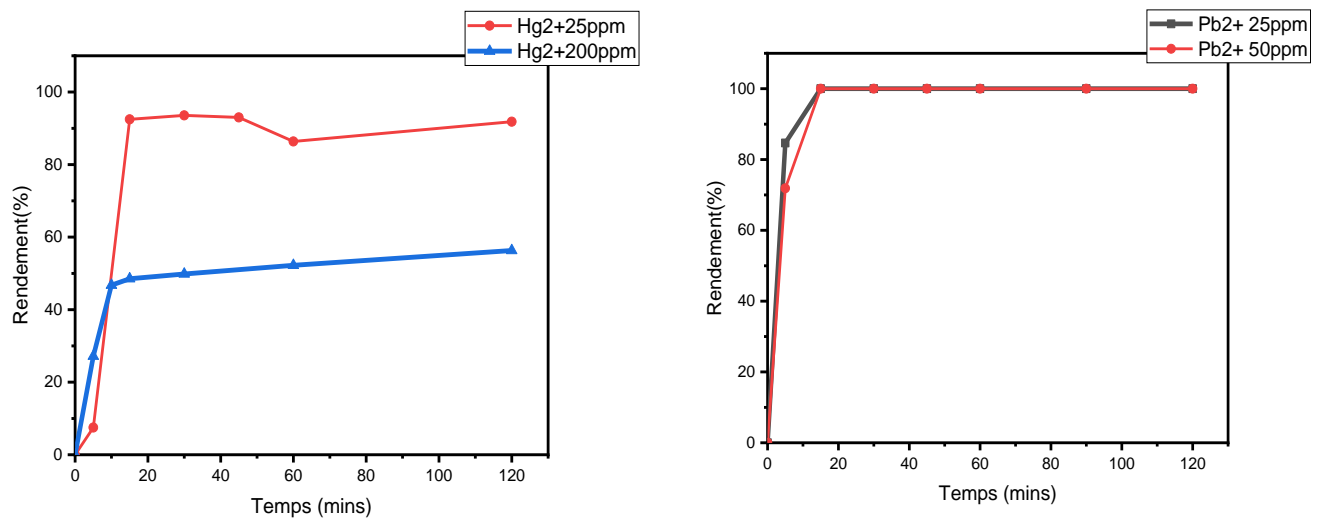


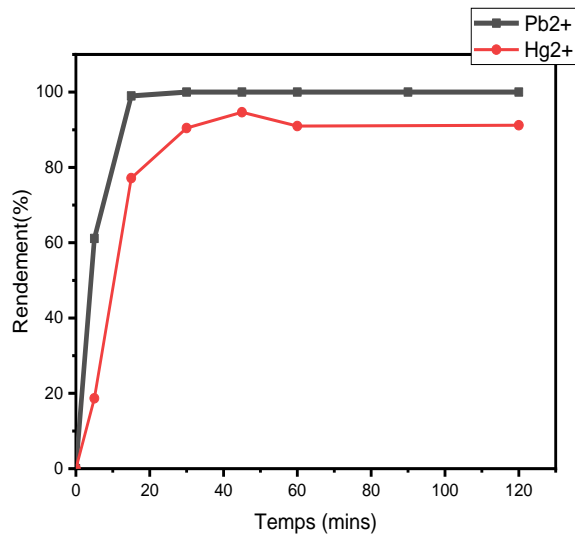
Figure III- 7: Effet de la concentration de polluants du SBA-15-C à 10mg.

L'effet de l'augmentation de la concentration du polluant Hg (II), Pb (II) (**Figure III-7**) montre une baisse dans le pouvoir d'adsorption de la SBA-15, en effet 95% pour 25 ppm et 60% pour 200 ppm d'ion métallique Hg (II) après 2 heures de contact. Pour le Plomb une légère baisse dans la vitesse d'absorption est notée en effet, le 100% d'adsorption pour le 25 ppm est atteint après 17

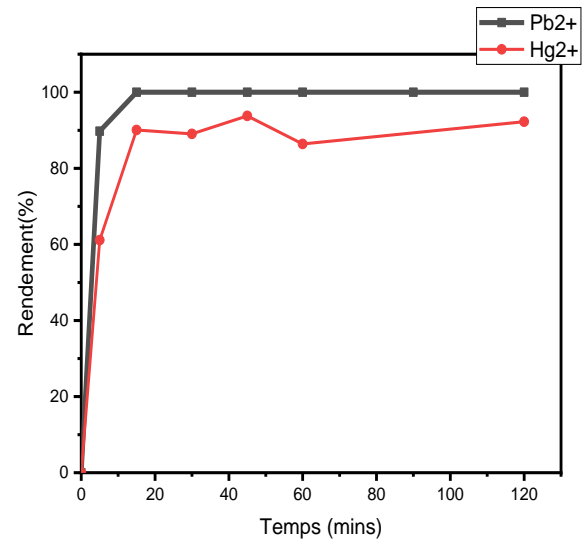
mn de temps de contact alors que pour le 50 ppm est atteint qu'après 30 mn. À des concentrations métalliques plus élevées, les ions métalliques entrent en compétition pour se lier aux sites actifs, réduisant ainsi le pourcentage d'élimination. [45]. D'autre part, l'augmentation de la concentration en métal favorise les forces motrices à l'interface solide-liquide et permet donc de surmonter la résistance au transfert de masse, en augmentant l'adsorption dans les pores internes, en augmentant la capacité d'adsorption jusqu'à ce que les sites d'adsorption soient saturés [159], [160]. Notons aussi que la concentration en mercure est quatre fois plus grande que celle du plomb est qui provoque la saturation des sites de l'adsorbant plus rapide.

Après fonctionnalisation de la SBA-15, les adsorbant présentent une importante capacité de rétention du plomb et ceci quelques soit la concentration du polluant d'adsorption de 100% pour l'ion métallique Pb (II). Notons aussi que l'adsorbant SBA-15-A présente le meilleur taux d'adsorption quelques soit le polluant et sa concentration.

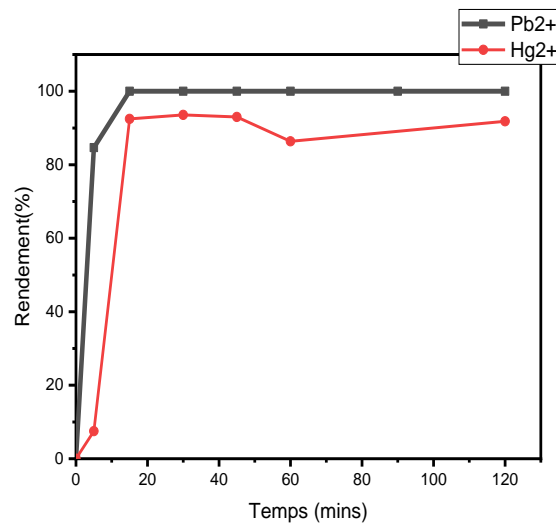
III-3-2 Effet du type de polluant



(a) SBA-15



(b) SBA-15-A



(c) SBA-15-C

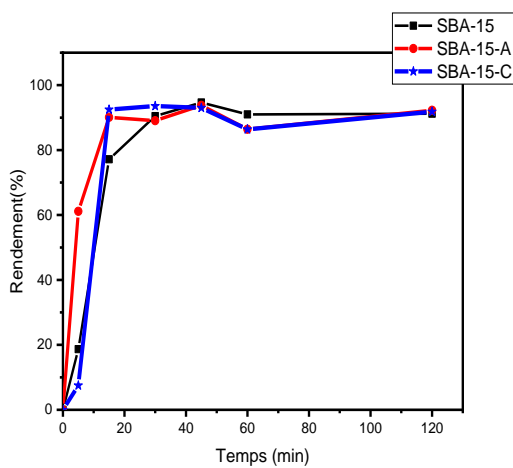
Figure III- 8 : Effet du type de polluant sur chaque adsorbant de 25 ppm.

L'efficacité d'adsorption des mêmes concentrations d'ions métalliques des polluants Hg (II) et Pb (II) est illustrée dans la **Figure III-8** ci-dessus. L'effet du changement du type de polluant des ions Hg (II) au Pb (II) à la même faible concentration de 25 ppm, montre un faible changement dans l'efficacité d'adsorption. Tous les adsorbants ont présenté une rétention complète de l'ion métallique Pb (II) (100%), Alors que pour l'ion Hg (II) ; pour le SBA-15 (95%), pour le SBA-15-A (97%) et pour le SBA-15-C (97%). Ces résultats indiquent une plus grande affinité des matériaux mésoporeux pour l'ion métallique Pb (II) à 25 ppm par rapport à l'ion métallique Hg (II)

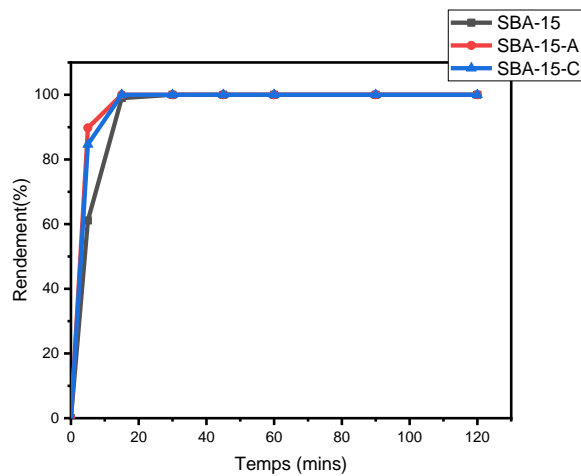
III-3-1-3 Effet du type de l'adsorbant

L'effet du changement de type d'adsorbant est illustré dans la **Figure III-9**, où nous avons effectué l'adsorption des ions Hg (II) à 25 ppm et 200 ppm par 10 mg de chacun des trois adsorbants testés. A une concentration plus faible de 25 ppm, la SBA-15-A montre la plus grande capacité d'adsorption de 97%, suivi par le SBA-15-C (96%) et le SBA-15 (95%). Ces résultats montrent que la fonctionnalisation du SBA-15 avec de l'APTES et de 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane a amélioré l'interaction adsorbant-adsorbant grâce aux groupes fonctionnels incorporés à la surface de la silice mésoporeuse. Les groupes amino de l'APTES ont favorisé une interaction entre les adsorbats et les solides, facilitant l'adsorption des solutés [136].

Cependant, pour l'adsorption des ions Pb (II), à 25 ppm et 50 ppm, aucun changement significatif n'a été observé puisqu'ils ont tous affiché une efficacité d'adsorption de 100 % pour les deux concentrations.



a) Hg (II)



b) Pb (II)

Figure III- 9: Effet du type de l'adsorbant à 25ppm de polluant

III-4 Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé un matériau de silice mésoporeuse ordonnée, à savoir la SBA-15, que nous l'avons fonctionnalisé avec du 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et de 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane pour obtenir respectivement le SBA-15-A et le SBA-15-C. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par XRD, BET et spectroscopie infrarouge (IR). Nous avons aussi étudié la capacité d'adsorption de ces métaux en utilisant des ions de métaux lourds à savoir le mercure et le plomb, comme polluants, et les résultats obtenus montrent que :

- Les matériaux synthétisés sont tous mésoporeux,
- Après la fonctionnalisation, la surface spécifique de la silice mésoporeuse diminue, tandis que la structure reste inchangée,
- Une forte affinité pour le Pb (II) est enregistrée pour tous les adsorbants testés. Pour le polluant Hg (II) le SBA-15-A fonctionnalisé présente l'efficacité d'adsorption la plus élevée, suivi du SBA-15-C et enfin du SBA-15.
- L'augmentation de la concentration en ions métalliques favorise les forces motrices et, par conséquent, surmonte la résistance au transfert de masse, ce qui augmente l'adsorption dans les pores internes, ce qui signifie en fin de compte que le métal est adsorbé par gramme de nano composite.
- L'efficacité de l'élimination du polluant Hg (II) a diminué en raison de la forte augmentation de la concentration initiale en ions.
- La fonctionnalisation du SBA-15 a été réalisée et s'est avérée efficace pour améliorer la capacité d'adsorption du matériau de silice mésoporeuse.

References

- [155] S. J. Hawkes, “What Is a ‘Heavy Metal’?,” *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 11, p. 1374, Nov. 1997, doi: 10.1021/ed074p1374.
- [156] A.-M. Putz *et al.*, “Comparison of Structure and Adsorption Properties of Mesoporous Silica Functionalized with Aminopropyl Groups by the Co-Condensation and the Post Grafting Methods,” *Materials*, vol. 14, no. 3, p. 628, Jan. 2021, doi: 10.3390/ma14030628.
- [157] A. García, M. Rosales, M. Thomas, and G. Golemme, “Arsenic photocatalytic oxidation over TiO₂-loaded SBA-15,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, p. 106443, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106443.
- [158] D. H. Lee and H. Moon, “Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 18, no. 2, pp. 247–256, Mar. 2001, doi: 10.1007/BF02698467.
- [159] K. O. Adebowale, I. E. Unuabonah, and B. I. Olu-Owolabi, “The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 134, no. 1–3, pp. 130–139, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.056.
- [160] W. Wang, G. Tian, Z. Zhang, and A. Wang, “A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high-efficient adsorption of Methylene blue and Cu(II) ions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 265, pp. 228–238, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.135.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Il existe plusieurs techniques pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. En général, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour éliminer les composés organiques de l'eau.

À cette fin, nous avons synthétisé un matériau silicaté mésoporeux, à savoir le SBA-15, puis nous l'avons fonctionnalisé avec du 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour obtenir le SBA-15-A, et avec du 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane pour obtenir le SBA-15-C. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), adsorption-désorption d'azote (BET) et spectroscopie infrarouge (IR). La capacité d'adsorption de ces matériaux a été testée en utilisant les métaux lourds, le mercure et le plomb, comme polluants. Les résultats obtenus montrent que :

- Les matériaux synthétisés et fonctionnalisés sont tous mésoporeux,
- Après la fonctionnalisation, la surface spécifique du matériau silicaté mésoporeux diminue, tandis que la structure reste inchangée.
- Il est important de noter que la fonctionnalisation s'est avérée efficace pour améliorer la capacité d'adsorption du matériau silicaté mésoporeux.
- Les matériaux mésoporeux présentent une plus grande affinité pour le Pb (II) que pour le Hg (II).
- L'augmentation de la concentration en métal favorise les forces motrices et, par conséquent, surmonte la résistance au transfert de masse, augmentant l'adsorption interne des pores, ce qui signifie en fin de compte que le métal est adsorbé par gramme de nano composite.

En ce qui concerne l'objectif de ce travail, nous avons pu synthétiser un matériau de silice mésoporeuse ordonnée (SBA-15), et nous avons également réussi à améliorer sa capacité d'adsorption grâce à la fonctionnalisation, comme en témoigne son efficacité accrue dans l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Selon cette recherche, la pollution par les métaux lourds est une cause majeure d'inquiétude, c'est pourquoi il faut faire très attention lorsque l'on rejette dans l'écosystème des produits usagés qui contiennent des métaux toxiques.