

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle



Mémoire de fin d'étude

**Pour l'obtention du diplôme de MASTER
EN CHIMIE INDUSTRIELLE**

Option : Technologie Des Matériaux

Thème

***Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux alumino-silicaté.
Application dans l'adsorption des métaux lourds***

Réalisé par :

LECHELACHE Faouzi

Encadré par :

M^{me} : O.MOHAMEDI

Les Membres du Jury :

M^{me} N.BOUCHENAF

Présidente

M^r D.TOUIL

Examineur

M^r B.CHAKNANE

Examineur



Dedicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents qui m'ont toujours poussé vers L'avant*
- *Mes frères chacun par son nom*
- *Mes sœurs et toute Ma famille et a ma petite nièce Melissa*
- *Tous mes amis*

Faouzi



REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la volonté Pour la réalisation de ce succès.

Remerciement affiché profondément à M^{me} MOHAMED OURIJA, promotrice de cet ouvrage.

Nous remerciment les plus sincères s'adressent également à M^{me} BOUCHENAFIA NAIMA, Maître de Conférences, Présidente de jury et responsable de notre promotion.

Nous remerciment les plus chaleureuses s'adressent aussi aux Examineurs TOUIL et CHAKNANE.

Nous remercions vivement l'étudiant en 1^{er} DOCTORAT SMAIL ABIDAT. De m'avoir soutenu moralement depuis le déclenchement de ce fameux projet.

Faouzi

Résumé

Dans ce travail nous avons synthétisés des solides mésoporeux purement siliciques MCM-41 et aluminosilicatés Al-MCM-41 à partir de tensioactifs cationique.

Différentes techniques de caractérisation sont exploitées : l'analyse par DRX, FTIR, et le titrage de masse PZC.

L'étude cinétique d'adsorption des deux polluants métalliques, Zinc et du cadmium, sur les trois adsorbant utilisés (MCM-41 ; Al-MCM-41 (20 et 25%)) a montré que le MCM-41 représente l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du zinc, le rendement d'adsorption, varient entre 88 à 99,5%. Par contre, l'insertion de l'aluminium, qui augmente l'acidité du matériau, dans la charpente silicique n'affecte pas le taux d'adsorption en cadmium.

Mots clés : MCM-41, Al-MCM-41, cationique, PZC.

ABSTRACT :

In this work we synthesized mesoporous solids purely silicic MCM-41 and aluminosilicates Al-MCAS-41 from surface-active cation. Various techniques of characterization are exploited: analysis by DRX, FTIR, and the titration of mass. The diffractograms by DRX obtained show a pace characteristic of a hexagonal structure organized well for the MCM-41 and the Al-MCA 41, which indicates that the introduction of aluminum does not affect the structure of mésoporous materials. The infra-red method spectroscopy has enables to us to confirm the incorporation of metal in the frame of the solid. The determination of the PZC shows that, the insertion of aluminum in network MCM-41 increases the acidity of this material it passes from 4.16 for material MCM-41, to 3.58, for the Si/Al report of 25 and 3.14 for Si/Al of 20. The kinetic study of adsorption of the two metal pollutants, Zinc and of cadmium, on the three adsorbent used (MCM-41; Al-MCA-41 (20 and 25%)) showed that the MCM-41 represents the most effective adsorbent for the elimination of the zinc, the output of adsorption, on the various types of correspondent silicas vary between 88 to 99,5%. On the other hand, the insertion of the aluminum, which increases the acidity of material, in the silicic frame does not affect the rate of adsorption out of cadmium. The experimental study of the adsorption of two metals on the various mésoporous solids, enabled us to treat the results of adsorption using the model of Langmuir and that of Freundlich. Key words: MCA 41, Al-MCM- 41, cation, PZC.

ملخص:

في هذا العمل نقوم بتجميع المواد الصلبة السيليكونية بحتة MCM-41 و الألومنيوم A1-MCM-41 من النشطة على السطح الموجبة. وتستغل تقنيات مختلفة من توصيف: و تحليل DRX، FTIR، والمعيرة للكتلة. الحصول على diffractograms بواسطة DRX تظهر بنية سداسية منظمة تنظيما جيدا لل MCM-41 و A1-MCM-41، مما يدل على أن إدخال الألمنيوم لا يؤثر على هيكل المادة. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تمكننا من تأكيد إدماج المعدن في إطار من الصلب. تحديد PZC تبين أن إدراج الألومنيوم في زيادة شبكة MCM-41، حموضة هذه المواد يمر من 4،16 للمادة-MCM-41، إلى 3،58، للسيليكون A1-MCM-41 للتقرير 25 % و 3.14 للسيليكون A1-MCM-41 للتقرير 20%. الدراسة الحركية للامتزاز من الزنك والكاديوم، على ثلاثة الممتزات المستخدمة (MCM-41. MCM-41. A1 (20 و 25%)) أظهرت أن MCM-41 يمثل الممتزات الأكثر فعالية للقضاء على الزنك، والنتائج من الامتزاز، على أنواع مختلفة من السيليكون الموافقة تختلف بين 88 إلى 99،5%. من ناحية أخرى، فإن الإدراج من الألمنيوم، مما يزيد من حموضة المواد، في إطار السيليكوني لا يؤثر على معدل الامتزاز من الكاديوم. الدراسة التجريبية لامتناس اثنين من المعادن على المواد الصلبة المختلفة، مكننا من معالجة نتائج الامتزاز باستخدام نموذج من انجيبور وكذلك من فروندليتش. الكلمات الدالة: MCM-41، A1-MCM-41، الموجبة، PZC.

SOMMAIRE

Introduction générale	01
CHAPITRE I : Les silices mésostructurés organisés	
I.1. Les Matériaux poreux	03
I.2. Les silices mésoporeuses organisées (SMO)	04
I.2.1. Historique	04
I.2.2. Mésophase silicique de type M41S	04
I.3. Matériaux mésoporeux de type MCM-41	06
I.3.1. Synthèse des SMO de type M41S	06
I.3.2. Mécanisme de formation des silices mésoporeuses	07
I.4. La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux	09
I.4.1. Modification par imprégnation	10
I.4.2. Modification par synthèse directe	11
I.5. Description de l'acidité des matériaux mésoporeux	11
CHAPITRE II : Adsorption.	
Introduction	12
II.1 Description du phénomène d'adsorption	12
II.2 Caractéristiques de l'adsorption	13
II.2.1 Adsorption physique	13
II.2.2 Adsorption chimique	13
II.3 Cinétique d'adsorption	13
II.4 Isothermes d'adsorption	14
II.5. Modèles d'adsorption	18
II.5.1. Modèle d'adsorption de Langmuir	18
II.5.2. Modèle de Freundlich	19
II.5.3. Modèle d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)	19
II.6. Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide	20
II.6.1 Adsorption à l'interface solide liquide	20
II.6.2 Adsorption sur Solides Poreux	20
II.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	20

II.7.1 La température	21
II.7.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat	21
II.7.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant	21

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des MCM-41 et Al-MCM-41.

Introduction	23
III.1. Synthèse de la silice de type MCM-41	23
III.2. Synthèse des matériaux Al-MCM 41	25
III.3. Caractérisation des adsorbants synthétisés	27
III.3.1. Caractérisation par FTIR	29
III.3.2. Caractérisation par DRX	30
III.3.3. Les titrages de masse	32
III.3.3.1. Principe	32
III.3.2. Mise en œuvre	33
III.3.3. Titrage de masse	33

CHAPITRE IV : Application à l'adsorption.

Introduction	35
IV. 1. Cinétique d'adsorption	35
IV.1.1. Mode opératoire	35
IV.1.2. Résultats et discussion	36
IV.2. Détermination des isothermes d'adsorption	37
IV.2.1 Mode opératoire	37
IV.2.2. Calcul des quantités adsorbées	38
IV.2.3. Résultats et discussion	
V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	40

Conclusion générale

Références

Annexe

Conclusion générale

Ce travail entre dans le cadre d'un mémoire de master, il nous a permis de maîtriser la synthèse des solides mésoporeux purement siliciques et aluminosilicates à partir de tensioactifs cationique. Nous proposons de réaliser l'adsorption de métaux lourds, pour examiner le comportement de nos matériaux mésostructurés dans cette application.

Les propriétés structurales et texturales ont été étudiées par des méthodes physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

- Les diffractogrammes obtenus montrent une allure caractéristique d'une structure hexagonale bien organisé pour la MCM-41 et pour la Al-MCM 41, ce qui indique que l'introduction de l'aluminium n'affecte pas la structure des matériaux mésoporeux
- Les résultats des valeurs du PZC montrent que, l'insertion de l'aluminium dans le réseau MCM-41 augmente l'acidité de ce matériau. Cette dernière accroit avec l'augmentation de la quantité d'aluminium introduite. L'introduction de l'aluminium par synthèse directe à la phase MCM-41 améliore l'acidité de la surface de cette dernière.
- Les déplacements des bandes vibrationnelle du matériau MCM-41 par l'introduction du métal (Al), indique l'incorporation de ce métal dans la charpente silicique par l'échange ionique donc, la méthode spectroscopie infrarouge nous a permet de confirmer l'incorporation du métal dans la charpente du solide.

L'étude de la cinétique d'adsorption des deux polluants métalliques sur les trois adsorbant utilisés (MCM-41 ; Al-MCM-41 (20 et 25%)) a montré que l'adsorption du zinc est attributaire de la nature du solide. En effet, elle est plus importante en présence de la MCM-41, un rendement de 98% est obtenu. L'insertion de l'aluminium dans la charpente mésostructurée semble diminué légèrement le phénomène d'adsorption du zinc sur le solide. Ainsi en présence de Al-MCM-41 25% un rendement de 93% est observe et seulement de 88,5% pour le solide Al-MCM-41 20%.

L'adsorption du cadmium est presque la même pour tous nos solides. Donc, l'insertion de l'aluminium, qui augmente l'acidité du matériau, dans la charpente silicique n'affecte pas le taux d'adsorption du cadmium.

Conclusion générale

L'étude expérimentale de l'adsorption des deux métaux sur les différents solides mésoporeux, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'application du modèle de Freundlich et Langmuir, nous a permis de calculer les paramètres de chaque isotherme. La valeur du coefficient de régression R^2 montre que le modèle de Langmuir est plus représentatif. Contrairement à l'étude cinétique, l'influence de l'insertion d'aluminium dans la phase MCM-41 est mise en évidence, par ce modèle sur la quantité maximale d'adsorption avec les deux polluants. Il faut noter, que les valeurs des quantités maximales d'adsorption expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques.

CHAPITRE I

- Figure I.1:** Principales familles de solide poreux et leur distribution en taille de pore.....3
- Figure I.2 :** Modélisations et micrographies par microscope électronique à balayage des matériaux M41S.....6
- Figure I.3 :** Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Beck et coll.....8
- Figure .4 :** Intermédiaires possibles lors de la formation da la silice MCM-41.....8
- Figure I.5 :** Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41.....9

CHAPITRE II

- Figure II.1:** phénomène d'adsorption.....12
- Figure II.2 :** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....14
- Figure II.3 :** Classification des isothermes selon Brunauer et al.....15
- Figure II.4:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....17

CHAPITRE III

- Figure III.1 :** schéma générale de synthèse des matériaux mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique.....24
- Figure III.2 :**Schéma générale de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicates Al-MCM 41.....26
- Figure III.3:** spectre IR du matériau MCM-41 purement silicique.....28
- Figure III.4 :** Spectre IR du matériau mésoporeux aluminosilicate.....28
- Figure III.5 :** diffractogrammes de rayon X sur poudre du matériau mésoporeux MCM-41...31
- Figure III.6:** diffractogrammes de rayons X sur poudre du matériau mésoporeux aluminosilicate.....31
- Figure III.7 :** Détermination du PZC de la phase MCM-41 et Al-MCM-41((20%) et (25%))......33

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : l'effet du temps sur la rétention du Zinc.....	36
Figure IV.2 : l'effet du temps sur la rétention du Cadmium.....	37
Figure IV.3 : Isotherme d'adsorption du Zinc et cadmium par le MCM-41.....	39
Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption du Zinc et cadmium par l'Al-MCM-41.....	39
Figures IV.5 : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Zinc.....	41
Figures IV.6 : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Cadmium... ..	42
Figures IV.7 : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Zinc.....	44
Figures IV.8 : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Cadmium.....	45

Chapitre III :

Tableau III.1: les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de types MCM- 41 et A1-MCM-41.....29

Tableau III.2 : liste des paramètres $d(100)$ et α en Å déterminés par DRX pour chacun des composés.....32

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents solides mésostructurés pour le Cadmium et le Zinc.....42

Tableau IV.2 : les constantes de Freundlich pour le Cadmium et le Zinc.....45

Références
Bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] Aklil. A, Mouflih. M, Sebti. S, phosphate naturel : Un nouveau adsorbant pour le traitement des eaux contenant des ions métalliques, es du 2^{ème} colloque du GMRE et XXXII ème congrès du GFP.
- [2] Rais. Z, Kherbeche. A, Hadji. M, Chagroune. A, Elimination des colorants textiles par les apatites mal cristallisée, ann. Chim. Sci. Mat, 2001, 26, pp S345-S351.
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem, 1985, 57, 603.
- [5] P. Behrens, Adv. Mater, 1993, 5, 127.
- [6] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [7] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, Nature 378 (1995) 366.
- [8] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Science 269 (1995) 1242.
- [9] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, Angew. Chem. Int. Ed. 35 (1996) 1102.
- [10] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Angew. Chem. Int. Ed. 36 (1997) 516.
- [11] J. C.Vartuli, K. D.Schmitt, C. T.Kresge, W. J.Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D.Hellring, J. S. Beck, J. L.Schlenker, D. H. Olsen and E.W. Sheppard : State of Art; J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hoderich, Eds.; Elsevier: Amsterdam (1994).
- [12] C. T. Kresge, M. E.Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature., 359, 710 (1992).
- [13] J. S.Beck, J. C.Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmit, C. T. W. Chu, D. H.Olsen, E. W.Sheppard, S. B.McCullen, J. B.Higgins and J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114, 10835 (1992).
- [14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Science., 279, 548 (1998)
- [15] Q. Huo, D. I. Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R .Leon, P. M.Petroff, F.Schuth and G. D. Stucky, Nature., 367, 317(1994).

Référence bibliographique

- [16] Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials , Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* , 1994, 368, 317-323.
- [17] Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocompositebiphase arrays, Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176-1191.
- [18] A.Berthold, *J.Chem. Phys.*, 80 (1983) 407.
- [19] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T.Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J.Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [20] A.Galarneau A., F. Di Renzo, F.Fajula, L.Mollo, B. Fubini, M.F.Ottaviani, *J. Colloid Interface Sci.* 201 (1998) 105.
- [21] D.Brunel, A.Galarneau, F.Fajula, *Catal, Today*, (2002), 73, 139-152.
- [22] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hessemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.*,(2004à, 10, 2312-1213.
- [23] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. Lopez, C. Brinker, *Nature*, (2000), 405, 56-60.
- [24] M. Matheron, Thèse de l'Ecole Polytechnique, (2005).
- [25] U.Schubert ,N.Husing ,*synthesis of inorganic materials*, 2nd, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim ,(2005).
- [26] A. Taguchi, F.Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005à,77.1
- [27] S. M. Csicsery, *Zeolites* , 4, 202, (1984).
- [28] H. Homdon, S. Endud, H. He, M. NazlanmohmuhihetJ.Klinowski, *J. Chem. Soc.*, 92, 2311, (1996).
- [29] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).

Référence bibliographique

- [30] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- [31] Suzuki M. Adsorption engineering. Elsevier.1990.
- [32] Slasli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale; Université de Neuchatel, 2002.
- [33] Statterfield. C. N. Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massachusset institut of technology, (1978).
- [34] Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.2004
- [35] Brunauer S., et al : J. Am. Chem. Soc.;Vol. 62. (1940)
- [36] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.,57,4, 603-619, 1985
- [37] Belmouden. M, Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [38] Young R.A. Coll. Int. CNRS, Paris 230, 21, 1973.
- [39] Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000)– Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Elsevier Science, 18, 133-161
- [40] Egloffstein T. A. (2001)- Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444.
- [41] Zabat N., Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traités. Thèse de Magister. Université de Annaba.
- [42] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).
- [43] Degremonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989)

Référence bibliographique

- [44] C.E Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide,p.415-17
- [45] K. Lin, L. Wang, F.Y. Meng, Z. Sun, Q. Yang, Y. Cui, D. Jiang, F.-S. Xiao, J. Catal. 235 (2005) 423.
- [46] M. Ramakrishna Prasad, G. Madhavi, A. RamachanderRao, S.J. Kulkarni,K.V. Raghavan, J. Porous Mater. 13 (2006) 81.
- [47] GuangJian Wang , Yuran Wang Yiwu Liu , Zhengwang Liu , YaJieGuo , Guagqing Liu , Zhengxing Yang , MingXiaXu , Lei Wang , Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin , Applied Clay Science 44 (2009) 185-188.
- [48] Na Wang , Na Gao , Sen Jiang , Qinghong Fang , Erfan Chen . “Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene Composites: Part xxx (2011) xxx-xxx.

Sommaire

Introduction
Générale

Chapitre I

*Les silices
mésostructurés
organisés*

Chapitre II

Adsorption

Chapitre III

Synthèse et
caractérisation des
MCM-41 et Al-MCM-
41.

Chapitre IV

*Application à
l'adsorption*

*Conclusion
Générale*

Annexes

I.1. Les Matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés. Les solides massiques ont une très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

Selon la classification de l'IUPAC [4], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores :

- Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.
- Les matériaux mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.

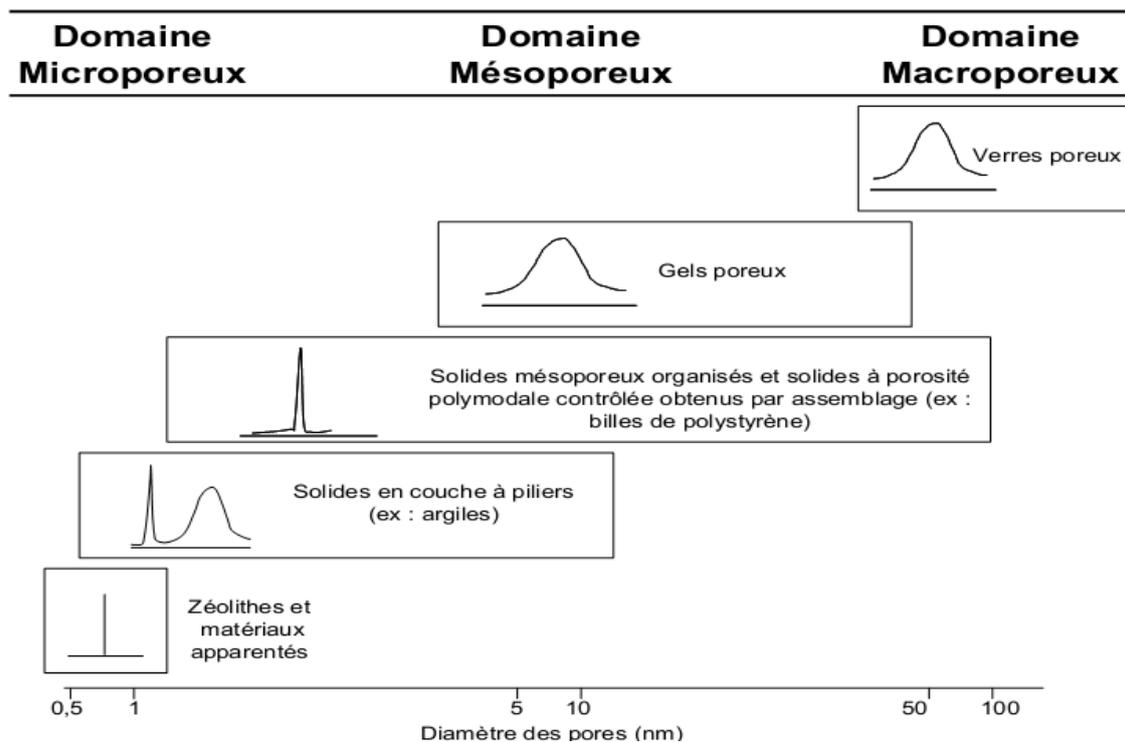


Figure I.1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [5]

I.2. Les silices mésoporeuses organisées (SMO)

I.2.1. Historique

Selon l'opinion la plus répandue, les chercheurs de chez Mobil furent les premiers en 1992 à synthétiser des silices mésoporeux de type M41S [6 ; 7] à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes.

En réalité, des matériaux mésoporeux de faible densité « low bulk density silica » analogues aux MCM-41 avaient déjà été préparés pour la première fois dans les années 70 par Chiola et ses collaborateurs mais les caractérisations de ces derniers n'avaient pas été décrites. [8 ; 9]

En outre, d'autres matériaux mésoporeux à structure hexagonale furent rapportés par un groupe Japonais au début des années 90. Dans ce cas, à partir d'une structure lamellaire existante (la kanémitte $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) l'échange dans les espaces interlamellaires des cations Na^+ par des ions cétyltriméthylammonium, les mêmes que ceux utilisés comme tensioactif pour la préparation des MCM-41, a provoqué un réarrangement au niveau des feuillets menant à une structure hexagonale de canaux. Ces matériaux portent le nom de FSM pour « Folded Sheet Materials » [10].

I.2.2. Mésophase silicique de type M41S

Les solides mésoporeux se caractérisent par la présence de (méso) pores ordonnés de taille contrôlée et ajustable et développent des surfaces spécifiques élevées ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$) et des volumes poreux importants ($> 0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). L'incorporation ultérieure d'éléments à caractère redox, acide ou basique dans la structure poreuse conduit, non seulement à la formation de solides catalytiquement actifs, mais favorise également une dispersion accrue de la phase active au sein du solide poreux.

Différentes structures poreuses sont susceptibles d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, Température,...) et de la nature du tensioactif sélectionné. Ainsi, parmi la famille M41S (figure I.2) qui résultent de l'interaction d'espèces

inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un tensioactif d'ammonium.

Ces matériaux sont décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48) et lamellaires (MCM-50). Le matériau MCM-41 possède un système de pores unidimensionnel tandis que le matériau MCM-48 possède un système de pores tridimensionnel.

La formation d'un octamère organique a également été observée et présente une structure instable [11].

Compte tenu des difficultés d'obtention et/ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires, la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale.

Parmi les différentes méthodologies rapportées pour la synthèse de matériaux mésoporeux, celle de la famille des matériaux mésoporeux M41S est la plus utilisée [12, 13]; la topologie unique des pores et la surface spécifique très élevée des matériaux MCM-41 en font des solides poreux exceptionnels. Un effort considérable est orienté vers le développement de divers aspects des matériaux MCM-41 pour leur utilisation commerciale.

Plusieurs groupes ont rapporté [14, 15] d'autres méthodes pour la préparation des matériaux mésoporeux qui cristallisent en MCM-41 ou dans le même type de structure. La MCM-41, la branche la plus importante de la famille des matériaux mésoporeux désignés par le générique M41S, est décrite dans le paragraphe suivant.

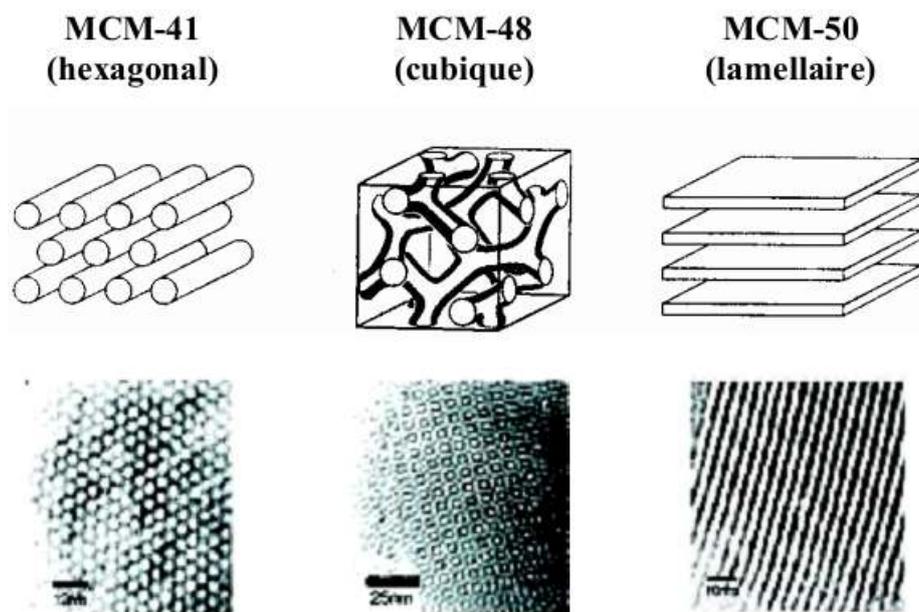


Figure I.2 : Modélisations et micrographies par microscope électronique à balayage des matériaux M41S.

I.3. Matériaux mésoporeux de type MCM-41

La phase MCM-41 présente une structure caractéristique avec un arrangement hexagonal 2D de mésopores. Elle a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse, de la variété et de la stabilité des solides correspondants.

I.3.1. Synthèse des SMO de type M41S

Les premières synthèses d'aluminosilicates réalisées au sein de Mobil s'effectuaient en milieu basique, en présence d'un agent structurant cationique, le CTAB (S^+). Dans de telles conditions, les précurseurs de silice sont sous forme anionique (I^-) et l'interaction à l'interface à la base de l'association est électrostatique, notée $S^+ I^-$ (S comme agent Structurant et I comme précurseur inorganique). Avec un tensioactif anionique et un précurseur inorganique cationique, on peut envisager une interaction $S^- I^+$. Dans certains cas, cette interaction est indirecte car un contre-ion (X) intervient dans le processus, il s'agit alors des voies $S^+ X^- I^+$ ou $S^- X^+ I^-$. [16, 17]

Le tensioactif (ou surfactant) est composé d'une tête hydrophile (sels d'ammonium, fonction acide ou alcool, groupement ionique tels que les sulfonates ou phosphates) et d'une chaîne carbonée hydrophobe. Dans la synthèse originelle des silices de la famille M41S, les espèces inorganiques (I) sont chargées négativement et molécules organiques tensioactives (S) positivement, définissant ainsi le mode de synthèse (S⁺I⁻).

I.3.2 Mécanisme de formation des silices mésoporeuses

Les solides mésoporeux (de type M41 S) sont obtenus grâce à un mécanisme dans lequel les tensioactifs cationiques en association avec des précurseurs silicates anioniques, forment une structure supramoléculaire, alors que les matériaux microporeux sont produits par des espèces organiques moléculaires. En effet, les molécules tensioactives s'auto-organisent en micelles (sphériques, cylindriques, hexagonales, cubiques ou lamellaires)[18], afin de minimiser leur énergie libre.

L'arrangement micellaire peut être modifié par de nombreux facteurs, telles que la température, la force ionique du milieu ou la polarisabilité du contre ion. Lors de la cristallisation de la phase MCM-41, la présence des polyanions siliciques influence également de façon importante l'organisation micellaire.

Le mécanisme initialement proposé par les chercheurs de la société Mobil[19](Figure I.3) suppose que les micelles cylindriques en solution sont préalablement organisées en structure hexagonale « 1 », et servent ensuite d'empreinte, autour de laquelle va s'édifier le réseau oxyde par réactions de condensation et polymérisation. L'autre variante à ce mécanisme « 2 » implique que les espèces générées par la réaction, influencent l'organisation des micelles selon la géométrie classique des mésophases.

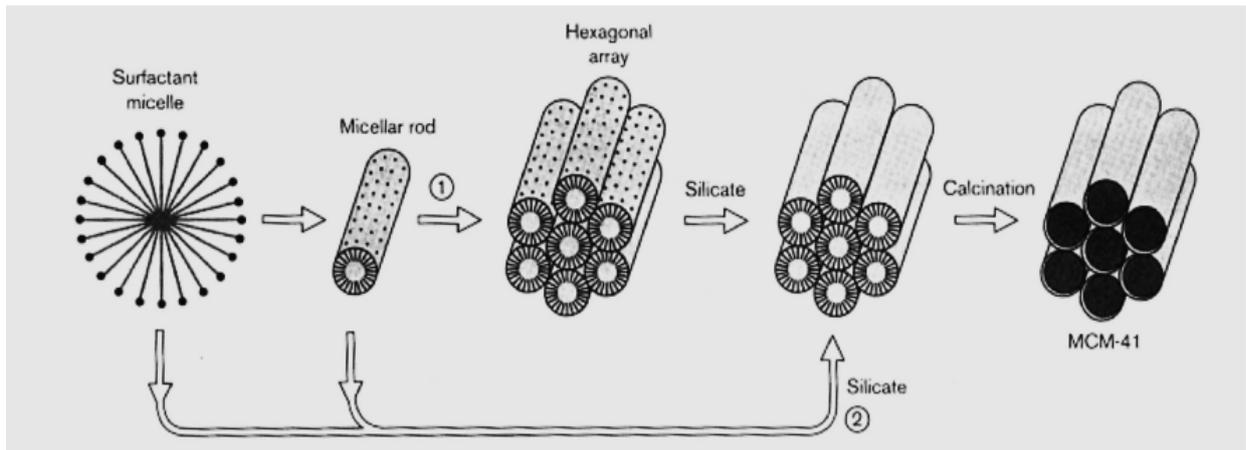


Figure I.3 : Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Beck et coll

Par ailleurs, d'autres phases intermédiaires ont été proposées pour décrire la formation de la silice MCM-41 (Figure I-4), notamment des cylindres désordonnés enrobés de silice (voie 1), une phase lamellaire intermédiaire (voie 2) ou encore un système organique-inorganique en couches précurseur de la phase hexagonale. Cependant, la grande majorité des synthèses se déroulent avec des concentrations trop faibles en surfactants pour que les mésophases hexagonales de tensioactifs existent avant l'ajout de la source de silice. Ainsi c'est le second mécanisme de Beck et coll. qui a été retenu et ensuite affiné.

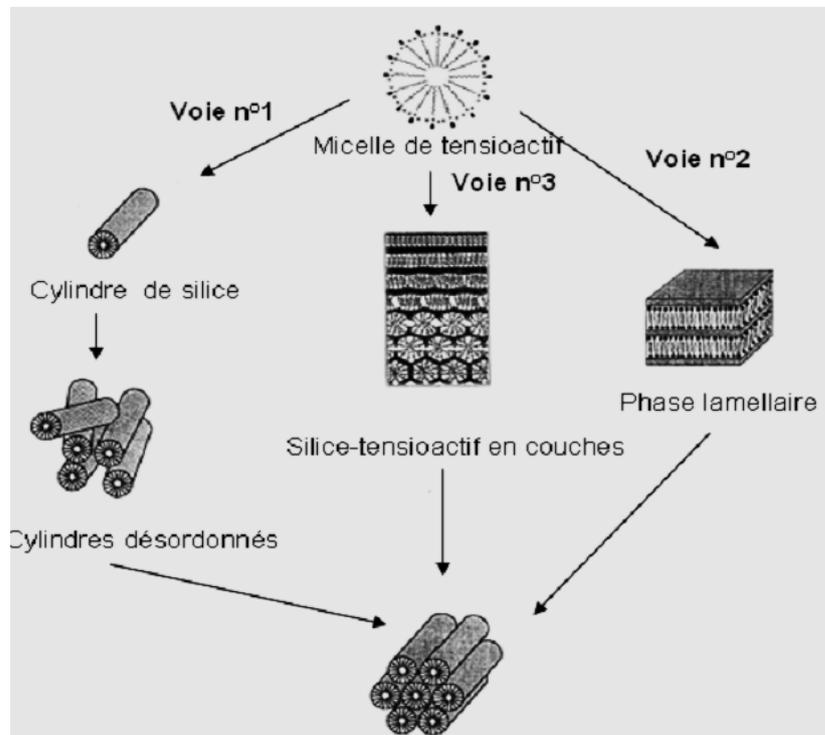


Figure I.4 : Intermédiaires possibles lors de la formation de la silice MCM-41.

Plusieurs voies mécanistiques ont donc été avancées, mais la plus communément admise est basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques. Il est présenté à la (Figure I.5) pour une synthèse réalisée à 50°C dans une solution diluée de CTAB[20]. A cette concentration en tensioactif et en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du solide MCM-41, l'échange des contre-ions du tensioactif (Br^-) par les anions silicates présents en solution, induit une compensation de charge adéquate. Qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates et correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

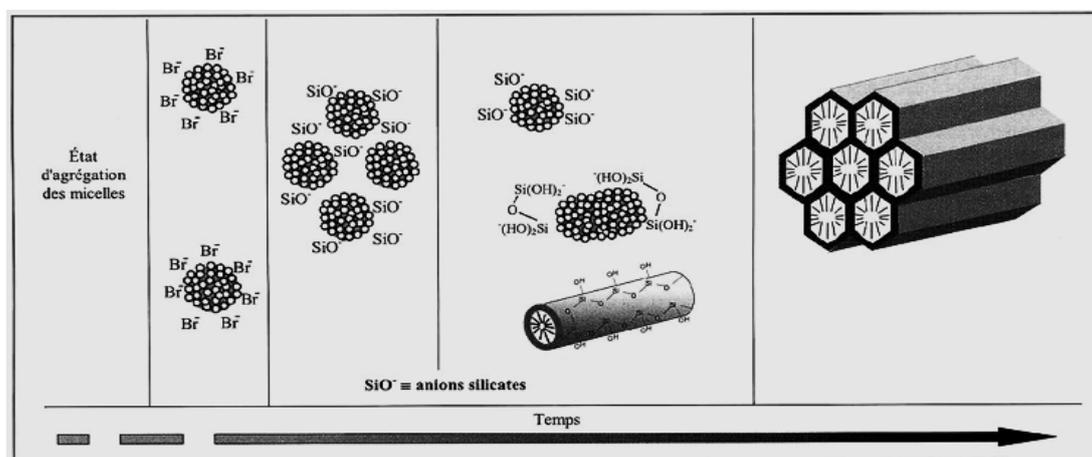


Figure I.5 : Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41

I.4. La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux

Selon les applications, il est parfois nécessaire de modifier la surface des matériaux mésoporeux. On introduit des molécules organiques ou inorganiques à leur surface. L'apport d'une nouvelle fonctionnalité à une matrice de silice mésoporeux, peut fournir de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ses domaines d'application (catalyse[21], adsorption de cations métalliques [22], électronique[23]). Par ailleurs, cette modification peut non seulement servir à apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi à améliorer la tenue mécanique du matériau et sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de silanols présente à la surface et leur très grande accessibilité rendent les matériaux

mésoporeux très sensibles aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques, ...)[24].

Dans ce cas, nous allons voir comment les matériaux mésoporeux peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Plusieurs voies sont décrites. L'une de ces voies concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques. Elle-même divisées en méthodes donnant des matériaux composites et matériaux hybrides. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques qui sont de nature strictement covalente hybride ou non composite [25]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être des liaisons hydrogène, (Van der Waals), des interactions π ou encore électrostatiques. Les solides, dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores, sont un exemple typique de composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes qui sont inclus dans les pores (imprégnation). Quant aux matériaux strictement hybrides, nous les distinguerons, selon leur méthode de synthèse de (Co-condensation ou synthèse directe)[26].

I.4.1 Modification par imprégnation

L'opération la plus importante, dans la présentation des catalyseurs supportés, est l'imprégnation. Elle repose sur des interactions faibles entre le modifiant et la matrice silicate. Elle implique soit l'interaction électrostatique, soit l'inclusion du modifiant dans les pores du solide. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- ❖ Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- ❖ Séchage du solide imprégné.
- ❖ calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin, en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut, dans la mesure du possible, éviter :

- ❖ Les précurseurs qui se décomposent à température élevée (risque du frittage du métal).
- ❖ Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorure, sulfate par exemple).
- ❖ Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : L'imprégnation sèche et l'imprégnation humide.

I.4.2 Modification par synthèse directe

Dans ce type de préparation, le cation métallique redox est présent dans le gel de synthèse. Cette méthode nécessite de mélanger tous les ingrédients nécessaires pour la synthèse, dans un ordre bien défini et favoriser la croissance cristalline par chauffage hydrothermique.

I.5. Description de l'acidité des matériaux mésoporeux

Le concept d'acidité de surface a été introduit pour expliquer la présence d'intermédiaires, dans les réactions chimiques catalysées par des solides. Les zéolithes sont d'excellents catalyseurs acides. Elles sont commercialement employées dans une certaine de processus catalysés par un acide. Lorsque les réactifs sont volumineux, on ne peut pas employées ces catalyseurs[27]. Dès la découverte des matériaux mésoporeux de type Si-MCM41 (purement silicique) qui ont une charpente neutre, les chercheurs se sont intéressés à l'incorporation de l'aluminium pour donner à ces matériaux des activités catalytique acide (Al-MCM 41). L'incorporation de l'aluminium à l'intérieur des parois des matériaux mésoporeux crée un déficit de charge sur la charpente, qui confère à ces matériaux un pouvoir catalytique dans de nombreuses applications nécessitent des catalyseurs acides [28]. L'acidité des matériaux microporeux et mésoporeux résultent de la substitution des cations alcalins, par des ions ammonium suivit d'une calcination.

Dans le cas d'Al-MCM 41, les sites acides créés sont différents de ceux rencontrés dans les zéolithes

- Sites acides faibles de Bronsted localisés dans les parois entre les couches siliciques
- Deux sites acides de Lewis d'acidité différente, localisés sur la surface des canaux hexagonaux, comparables aux groupes hydroxyles dans les zéolithes.

Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

II.1 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption [29] 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 mésopores (figure II.1).

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

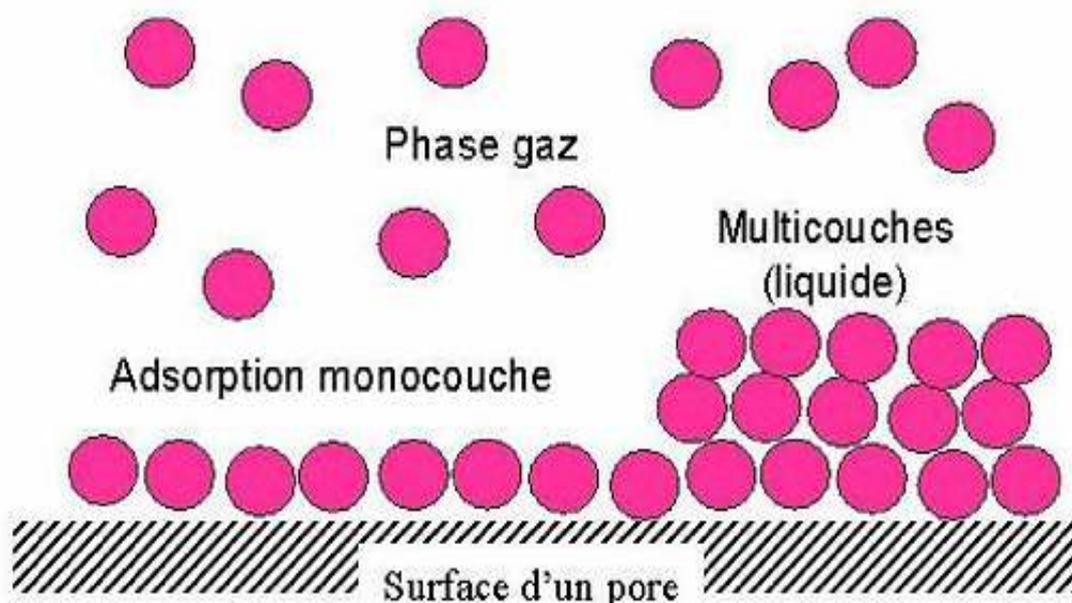


Figure II.1: phénomène d'adsorption [30]

II.2 Caractéristiques de l'adsorption

II.2.1 Adsorption physique [31]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à ces critères [32].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

II.2.2 Adsorption chimique [33]

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

II.3 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [34].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide emplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

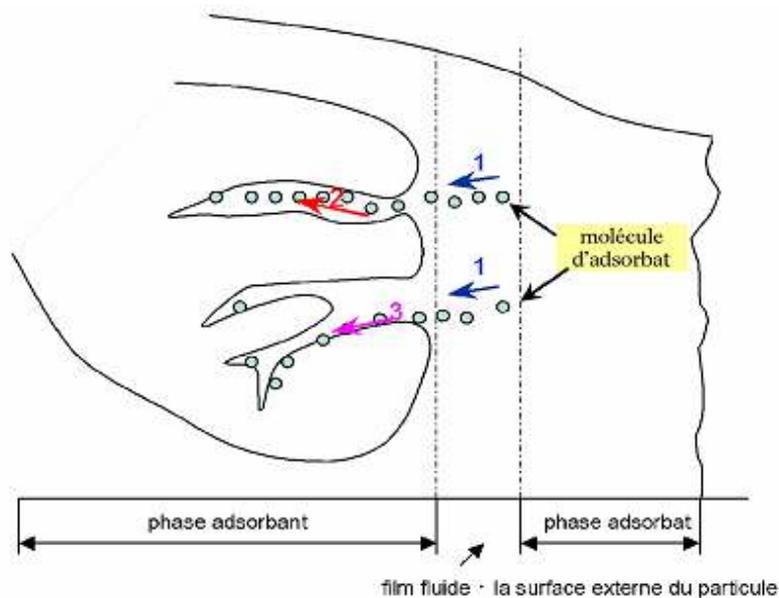


Figure II.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

II.4. Isothermes d'adsorption

➤ Adsorption en phase gazeuse

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression

d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [35].

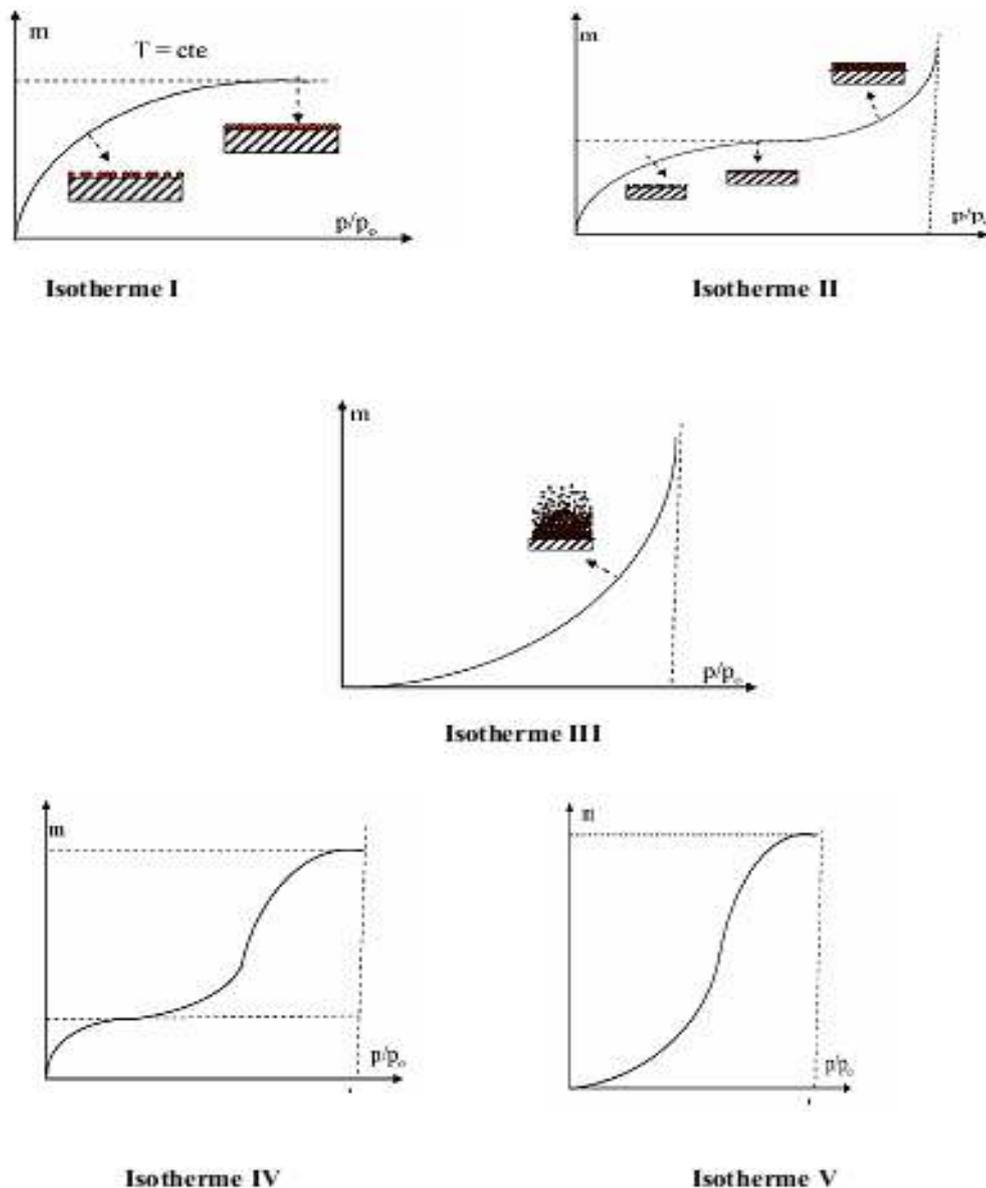


Figure II.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [36] ($x = P / P_0$);

P : pression à l'équilibre; P_0 : pression de vapeur saturante; m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

Brunauer et al. On classe les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un support adsorbant en cinq types généraux:

- **Type I (type de Langmuir) :** la forme hyperbolique de la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbant et en adsorption chimique.
- **Type II (type sigmoïde) :** la courbe $m = f(p/p_0)$ admet une asymptote pour $p/p_0=1$. Dans ces conditions, la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire suivie par la formation d'une ou plusieurs couches multimoléculaires d'épaisseurs indéfinies
- **Type III :** la concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). Il y a formation de polycouches dès les faibles valeurs de p/p_0 . Un tel comportement suggère que la surface du solide est hétérogène et présente des sites d'adsorption préférentiels.
- Les isothermes de types **I, II et III** en général sont réversibles, c'est-à-dire la désorption suit le même chemin que l'adsorption
- Les isothermes de types de type **IV et V** s'obtiennent quand le gaz est facile à liquifier et aussi pour des solides ayant des mésopores les courbes sont apparentées aux isothermes de types II et III mais le palier obtenu à pression élevée indique une condensation du gaz dans les capillaires. Ce phénomène d'hystérèse est observé pour les valeurs élevées de p/p_0

➤ **Adsorption en phase liquide**

Pour l'adsorption en systèmes monocomposés simple en solution aqueuses, on distingue quatre classes principales selon Giles et al [38]:

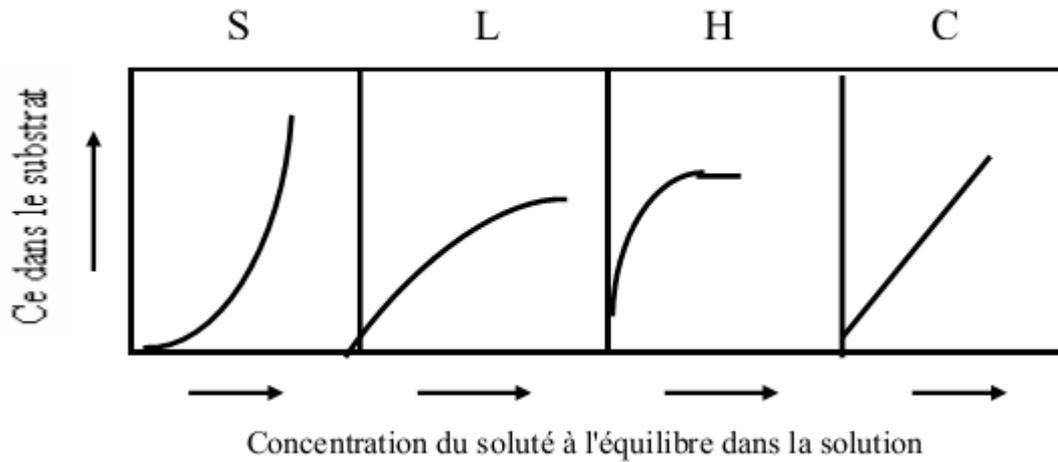


Figure II.4:Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [37].

- **Classe L :** les isothermes de classe L présentent, a faibles concentration en solution, une concavité tournées vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et a mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **Classe S :** les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentration, une concavité vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.
- **Classe H :** la partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C :** les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

II.5. Modèles d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbat fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Parmi les différentes modèles on cite les plus couramment rencontrer :

II.5.1. Modèle d'adsorption de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses (pour l'adsorption en phase gazeuse) suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide q (mg/g) est exprimée par la relation :

$$q = \frac{q_m K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K} * \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite permettant ainsi de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation à savoir : q_m et K

II.5.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Cette isotherme est la plus utilisée pour l'adsorption des composés à partir de solutions diluées. Elle est représentée par l'équation suivante [39, 40] :

$$q = K_f * c^{1/n}$$

Ou

K_f , n : représentent les constantes de Freundlich.

Cette équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(Q) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} * \ln(C)$$

II.5.3. Modèle d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

Le modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat et rend compte du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant en fonction de sa concentration de saturation et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K * (C/C_0)}{(1 - C/C_0) * [1 - (K - 1) * C/C_0]}$$

Ou

K : représente la constante relative au phénomène d'adsorption/désorption.

q : représente la quantité adsorbée.

q_m : représente la quantité d'adsorbat nécessaire à la formation d'une monocouche.

C/C_0 : représente la concentration réduite avec C la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre et C_0 la concentration initiale du soluté.

II. 6. Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide

II.6.1 Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide [41]

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant soluté à la surface de l'adsorbant. L'adsorption à l'interface solide liquide peut être vue de deux façons différentes :

L'adsorption est essentiellement confinée à une monocouche au-dessous de la surface. Ce cas est analogue à la chimisorption de gaz ; mais contrairement à la chimisorption, la chaleur d'adsorption des corps dissous est beaucoup plus faible que la chaleur d'adsorption de la chimisorption.

L'adsorption se fait en multicouche. La couche interfaciale est formée de 20 à 25 monocouches empilées.

II.6.2 Isotherme d'adsorption sur Solides Poreux [42]

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores de dimension moléculaire qui exercent sur toutes molécules situées dans leur environnement immédiat une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface.

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

Ces propriétés remarquables en fait des candidats potentiels pour le piégeage et la séparation des fluides, avec des applications multiples dans de nombreux domaines tels que la protection de l'environnement, la pétrochimie.

II.7 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.

II.7.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue car l'adsorption est une réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.7.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

1. de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
2. de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
3. de sa solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée) ;
4. de sa concentration

II.7.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

❖ La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

❖ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera faible voir nulle, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

❖ La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [43; 44].

Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des matériaux mésoporeux purement siliciques (MCM 41) et l'aluminosilicate mésoporeux (Al-MCM 41). Ces solides mésoporeux présentent des propriétés structurales et texturales spécifiques. La diffraction des rayons X aux petits angles sera utilisée pour caractériser les canaux mésoporeux, alors que la spectroscopie infra-rouge permet d'analyser les fonctions chimiques.

III.1. Synthèse de la silice de type MCM-41

La synthèse de la phase MCM-41 est effectuée selon la méthode proposée par (Bagshaw et Brucea, 2008) [43], en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant le tensioactif cationique et la source de silice. Elle met donc en jeu des mécanismes impliquant des interactions de type S^+/I .

Réactifs utilisés :

- Tétraéthylorthosilicate, (TEOS)
- Ammoniaque
- Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB)

Mode opératoire

Le mélange (agitation magnétique, récipient) est réalisé en 3 étapes :

- Dissolution dans un bécher, de 0.8 g de CTAB dans l'eau distillé jusqu'à obtention d'une solution incolore translucide.
- Retour à la température ambiante, ajout de 2.66 ml d'ammoniaque.
- Ajout goutte à goutte de 3.33 ml de TEOS, un trouble blanchâtre ainsi qu'un épaissement ; phénomène suivi d'une brusque précipitation des espèces siliciques. un peu avant la fin de l'ajout le mélange blanc opaque est homogénéisé (agitation pendant deux heures) avant traitement hydrothermal.

Le gel est placé dans une autoclave en téflon à 100°C, en conditions statiques pendant 24 heures.

La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un filtrat de pH~ 7, le solide lavé et séché à l'étuve (40°C, 12h), broyé puis calciné en four à moufle sous flux d'air sec à 550°C pendant 13 h (rampe de 1°C/min).

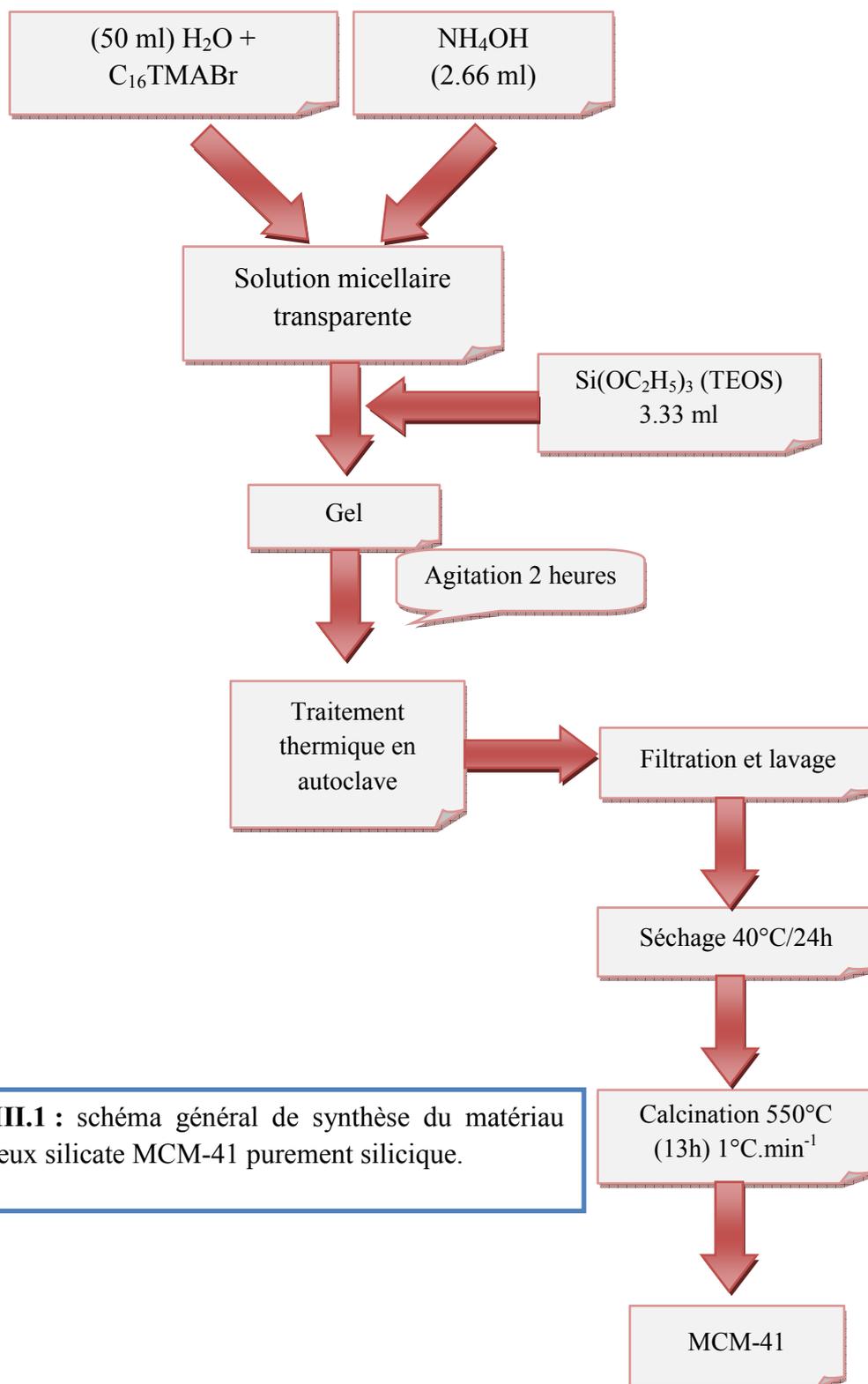


Figure III.1 : schéma général de synthèse du matériau mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique.

III.2. Synthèse du matériau Al-MCM 41

Mode opératoire

Tous les matériaux mésoporeux Al-MCM-41 avec les rapports **Si/Al** = (20 et 25%), sont obtenus par voie directe, mettant en œuvre en général un tensioactif ionique, le CTAB (communément utilisé pour la préparation de matériau MCM-41).

La synthèse est réalisée à partir d'une solution micellaire de tensioactifs CTAB ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$; Aldrich) dans l'eau. La solution est laissée sous agitation le temps nécessaire pour la dissolution du tensioactif. Elle est suivie par l'ajout d'hydroxyde d'ammonium de manière progressive, pour ajuster le Ph (Ph= 11). Ensuite, le tétraéthoxysilane d'aluminium $[(CH_3)_2CHO]_3 Al$ est additionner, dans le but d'obtenir respectivement les rapports Si/Al égales à 20 et 25. Le mélange obtenu est laissé sous agitation, pendant deux heures à température ambiante. Ensuite, le gel est placé dans la gaine en téflon d'un autoclave afin de procéder à un traitement hygrothermique, à une température fixée et pendant un temps donné (généralement 24 heures à 100°C). Après ce traitement, le gel est transféré dans un Büchner pour filtration et lavage. La poudre récupérée est séchée à une température d'environ 40°C. Le solide obtenu est ensuite calciné à 550°C (1°C/mn) sous air, pour éliminer le surfactant [44].

Le protocole de cette synthèse est schématisé dans la figure III.2.

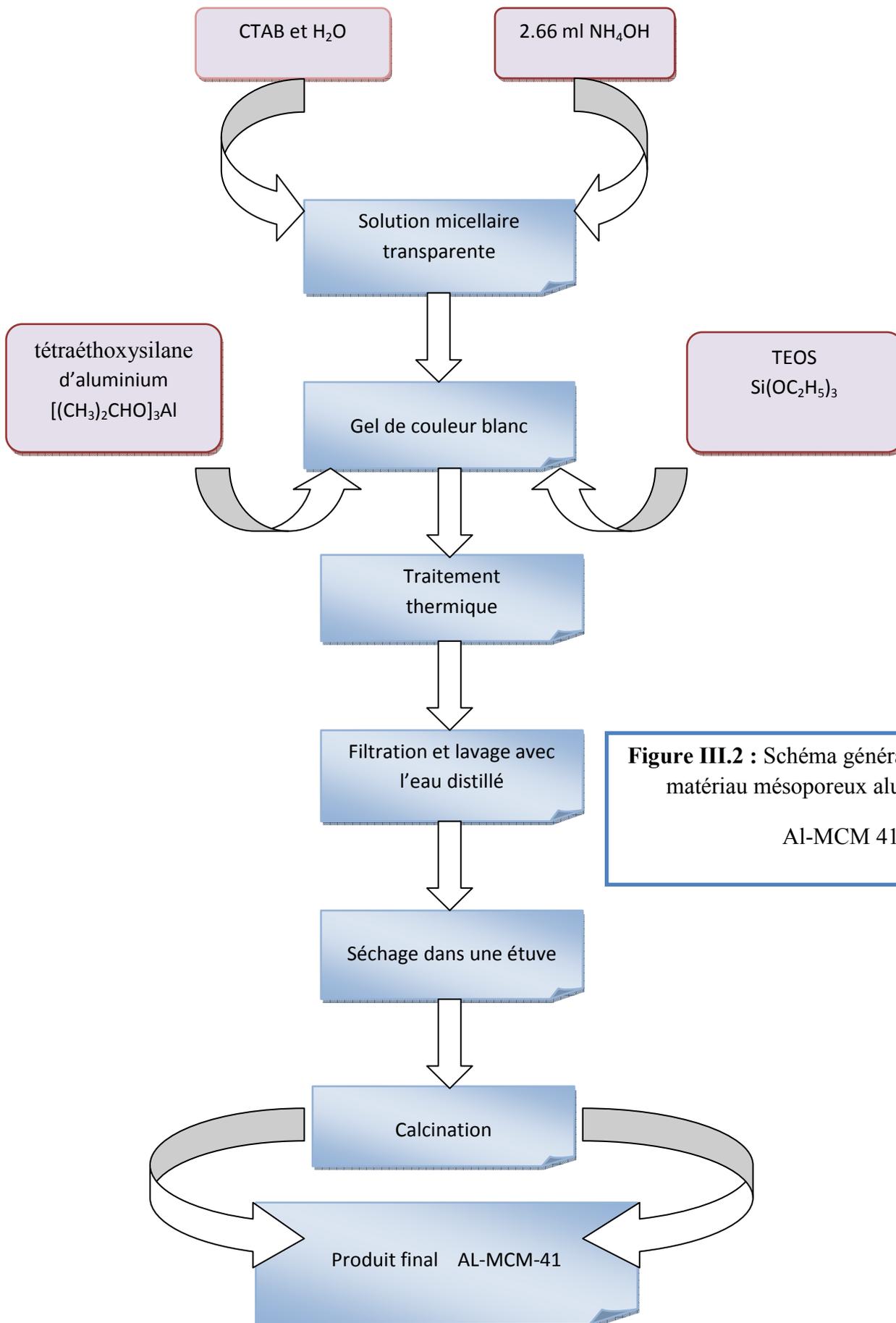


Figure III.2 : Schéma général de synthèse du matériau mésoporeux aluminosilicate
Al-MCM 41

III.3. Caractérisation des adsorbants synthétisés

III.3.1. Caractérisation par FTIR

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infra-rouge, dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

Les caractérisations, obtenues dans ce travail sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 5 % d'échantillon dispersé dans du KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser.

La caractérisation des bandes de vibration Si-O de réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de **Fourier** (FTIR). Les spectres sont enregistrés entre 400-4000 Cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre modèle (spectrophotomètre IR-FT JASCO-4100 muni d'un logiciel « Win First »).

Les spectres IR du matériau MCM-41, calciné et du matériau Al-MCM-41 de rapport Si/Al=20 et 25 sont représentés dans les figures (III.3 et III.4).

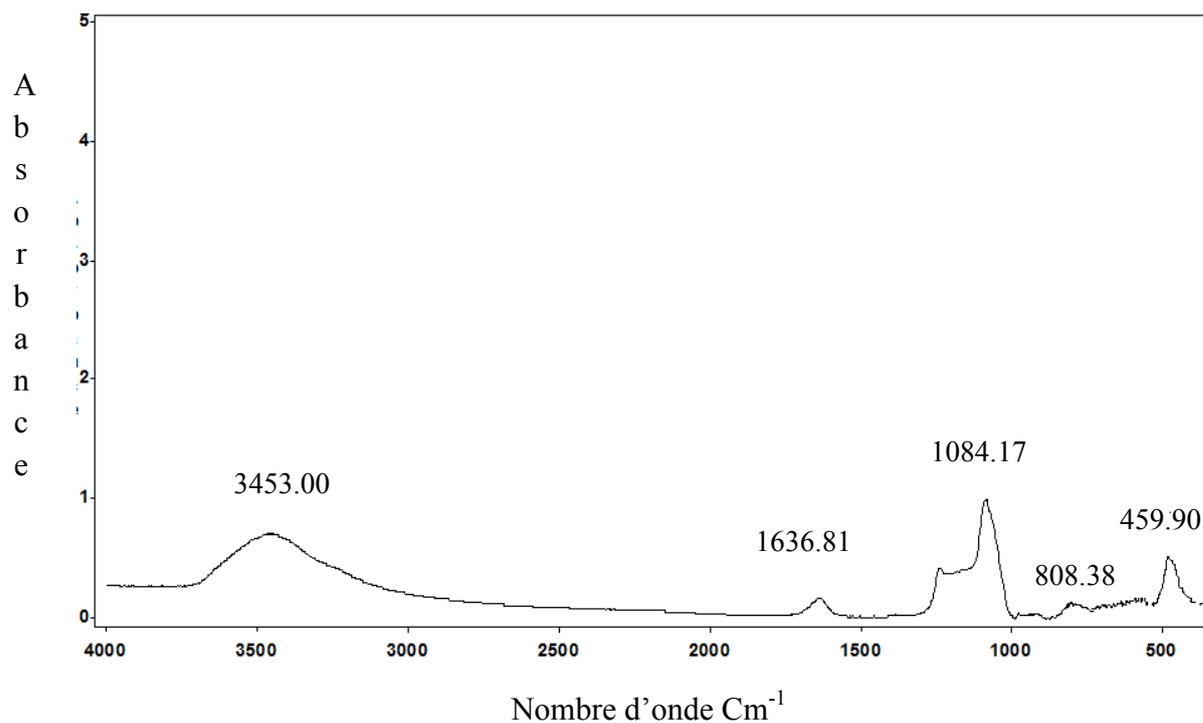


Figure III.3: spectre IR du matériau MCM-41 purement silicique

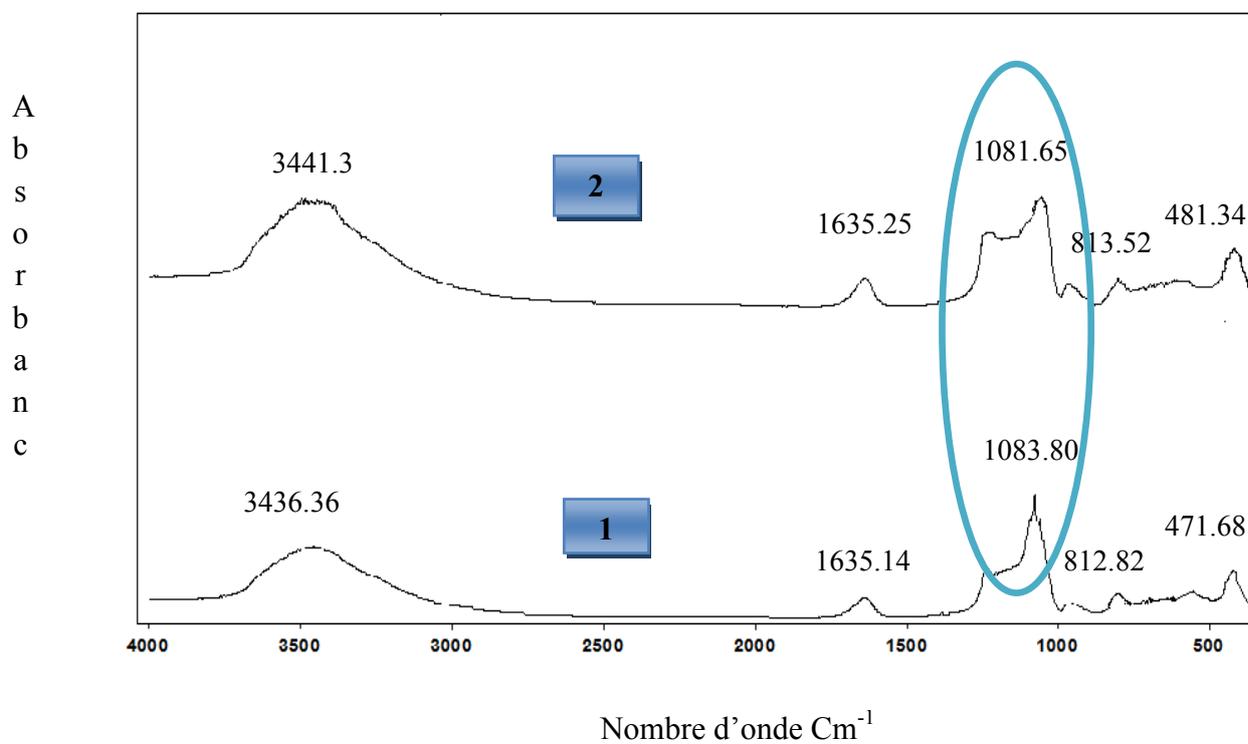


Figure III.4 : Spectre IR du matériau mésoporeux aluminosilicate

1. Al-MCM-41(20) 2. Al-MCM-41(25)

Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau suivant :

Echantillon	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		
	MCM-41	Al-MCM 41	
	-	20	25
Bande de déformation Si-O-Si de tétraèdres SiO ₄	459.90	471.68	481.34
Bande de vibration de valence	808.38	812.82	813.52
Bande de vibration asymétrique Si-O-Si	1084.17	1083.80	1081.65
Bande de déformation H ₂ O	1636.81	1635.14	1635.25
Vibration de valence OH silanols de surface	3453.00	3436.36	3441.3

Tableau III.1: les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de types MCM- 41 et Al-MCM-41.

Les bandes caractéristique de la silice sont observées typiquement au dessus de 1800 cm⁻¹ (figure III.3), la bande large et intense, a un maximum de 1086.12 cm⁻¹ avec un épaulement, est caractéristique de l'élongation vibrationnelle asymétrique des ponts siloxane (T-O-T) (T=Si ou Al). L'absorption est intense à 808.38 cm⁻¹, est associées à l'élongation vibrationnelle symétrique Si-O-Si des tétraèdres SiO₄, la bande d'absorption dans la région 1636.81cm⁻¹, est attribuée à la vibration de déformation H₂O hors du plan. Une autre bande d'absorption observée vers 459.9cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation de Si-O-Si [45] .vers 3453.00 cm⁻¹. Il existe une bande large assignée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles de la surface (OH), due à la condensation incomplète des silanols [46].

Le déplacement, des bandes caractéristiques du matériau aluminosilicate mésoporeux, est habituellement provoqué lors de la substitution du silicium Si par l'aluminium Al (ions principaux à incorporer a la charpente).

La bande attribuée à la vibration asymétrique de Si-O-Si a décalé à un nombre d'onde plus faible lorsque nous avons introduit l'aluminium.

On observe également un déplacement de la bande caractéristique à la vibration asymétrique de Si-O-Al vers les plus hautes fréquences lorsque le rapport molaire Si/Al augmente.

III.3.2. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X, sur poudre, consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientation aléatoire. Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle θ défini par la relation de Bragg. Ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X.

Chaque microcristal, orienté convenablement, donne alors un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident. A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition, au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées :

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

Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER axS D8 ADVANCE », muni d'un logiciel « X Powder », doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel, utilisant une raie $K\alpha$ cuivre ($\lambda=105418\text{\AA}$).

Résultats et discussion

Les diffractogrammes X aux bas angles ($2\theta = 0.1-0.6^\circ$), de l'échantillon MCM-41 est représenté par la figure III.5 (intensité réfléchie (unité arbitraire) en fonction de 2θ (angle en degré)).

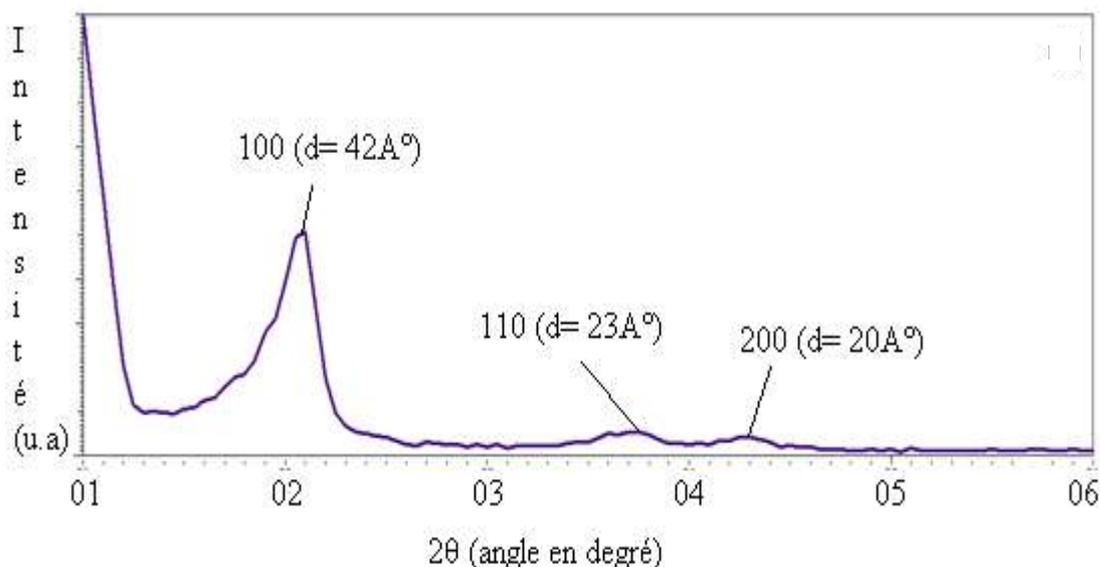


Figure III.5 : diffractogrammes de rayon X sur poudre du matériau mésoporeux MCM-41.

Sur le graphe on observe les réflexions des plans (100), (110), (200), la position de ces pics les uns par rapport aux autres suggère une organisation hexagonale de ces matériaux. Pour le composé MCM-41 la distance $d(100)$ vaut 44Å soit un paramètre de maille a de 48Å .

Les diffractogrammes X aux bas angles ($2\theta=0-7$) de l'échantillon Al-MCM-41 de rapport Si/Al respectivement égal 20 et 25 sont représentés dans la figure III.6 :

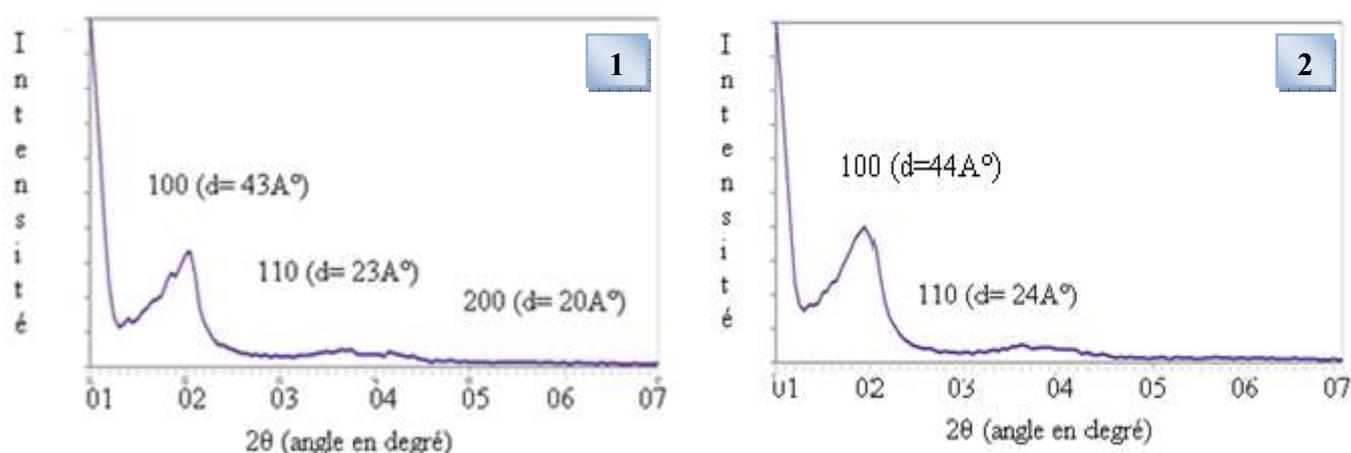


Figure III.6: diffractogrammes de rayons X sur poudre du matériau mésoporeux aluminosilicate : 1. Al-MCM-41(20), 2. Al-MCM-41(25).

D'après les diffractogrammes DRX (figure III.6), l'introduction de l'aluminium dans la charpente MCM-41 n'affecte pas l'organisation du matériau. En effet, l'intensité des pics caractéristiques de la MCM-41 sont amoindrie en présence de l'aluminium. De plus, on observe que ces pics caractéristiques sont d'autant plus faibles que la quantité d'aluminium introduite augmente.

Le tableau (III.2) réunit l'ensemble des données de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons mésoporeux aluminosilicates synthétisés.

	MCM-41	Al-MCM-41 (20)	Al-MCM-41 (25)
d(001) (Å)	42	43	44
α (Å)	48	49	51

Tableau III.2 : liste des paramètres d(100) et α en Å déterminés par DRX pour chacun des composées.

Pour les matériaux Al-MCM-41, un déplacement du pic principal d100 vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevée. Ceci s'explique par le fait que les ions Al ont été incorporés dans les positions tétraédrique de Si. Car la liaison Al-O est plus longue que la liaison Si-O.

On observe, également que l'augmentation de la valeur de paramètre de mailles α est proportionnelle à l'augmentation de teneurs en aluminiums des matériaux Al-MCM-41.

III.3.3. Les titrages de masse

III.3.3.1. Principe

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zéro charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface de l'MCM-41 capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart en le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH [45].

III.3.3.2. Mise en œuvre

Une quantité de chaque échantillon d'MCM-41 et de Al-MCM 41 (20-25), a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 N.

Cette addition est effectuée de façon progressive, à des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutées sont de 0.1g. Les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre HANNA INSTRUMENT.

III.3.3. Titrage de masse

Le PZC est la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre. Les résultats acquis sont représentés dans la figure III qui montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée de l'MCM-41.

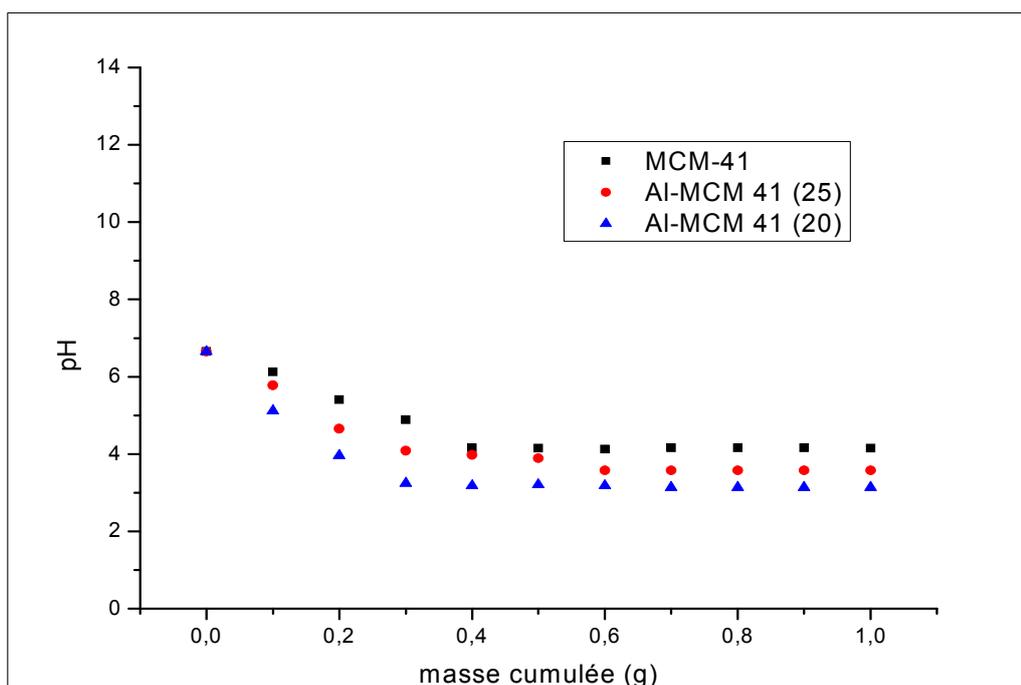


Figure III.7 : Détermination du PZC de la phase MCM-41 et Al-MCM-41 ((20%) et (25%)).

Les valeurs de pH en fonction de la masse cumulée de la phase MCM-41 pure et Al-MCM-41 évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle. Le point de charge nulle est égal à 4.16 pour le matériau MCM-41. Ce point diminue lors de l'insertion de l'aluminium dans le réseau MCM-41. Il devient égal à 3.58, pour le rapport

Si/Al de 25 et 3.14 pour Si/Al de 20. D'après les résultats obtenus l'insertion de l'aluminium dans le réseau MCM-41 augmente l'acidité de ce matériau. Cette dernière accroît avec l'augmentation de la quantité d'aluminium introduite.

Introduction

Ce chapitre permet l'application d'un nouveau type de matériaux mésoporeux synthétisés à l'échelle nanométrique dans l'adsorption des espèces métalliques toxiques à l'environnement et à l'être humain. Donc la phase MCM-41 purement silicique et celle contenant de l'aluminium sont utilisés pour l'élimination du cadmium et du zinc.

On va étudier, au cours de cette élimination par adsorption, la cinétique ; les isothermes ainsi que la modélisation de cette dernière.

IV. 1. Cinétique d'adsorption

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (où d'équilibre) correspondant à chaque type de solides ; et alors déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant $R (\%) = f(t)$; où R représente le rendement d'adsorption et t le temps. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$R (\%) = (C_0 - C_r) * 100/C_0$$

Où : C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mmol/l).

C_r : concentration finale ou restante de la phase liquide (mmol/l).

IV.1.1. Mode opératoire

Les manipulations ont été effectuées sur les différents types des silices mésostructurés (MCM-41, Al-MCM-41 20 et 25%).

Les solutions aqueuses sont une solution de zinc 0.001 mol/l et une solution de cadmium de même concentration, préparées simultanément par dissolution d'un sel de nitrate de zinc et de cadmium.

Dans une série de flacons, 0.1 g d'adsorbant siliceux mésostructuré sont placés dans 100 ml de solution aqueuse de Cd^{2+} et de Zn^{2+} avec une concentration de 0.001 mol/l, l'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur secoueur à température ambiante. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers (20 min). Après filtration de chacun de ces échantillons à l'aide d'une pompe à vide, les quantités restantes des polluants sont déterminées par absorption atomique de type (PYE UNICAM SP9 atomic Absorption Spectrophotometer PHILIPS).

IV.1.2. Résultats et discussion

Les résultats pour les deux polluants étudiés sur les différentes silices mésostructurées sont représentés sur les figures IV.1 et IV.2. L'examen des courbes montre clairement que le rendement d'adsorption, sur les différents types de silices utilisés croît au fur et à mesure que le temps de contact augmente, jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbé donc à la saturation de l'adsorbant.

- Cinétique d'adsorption du zinc

Sur la figure IV.1 est représentée la cinétique d'adsorption du zinc à une température de 25°C sur les solides mésostructurés MCM-41, Al-MCM-41 20 et 25%. L'équilibre est atteint à environ 90 minutes.

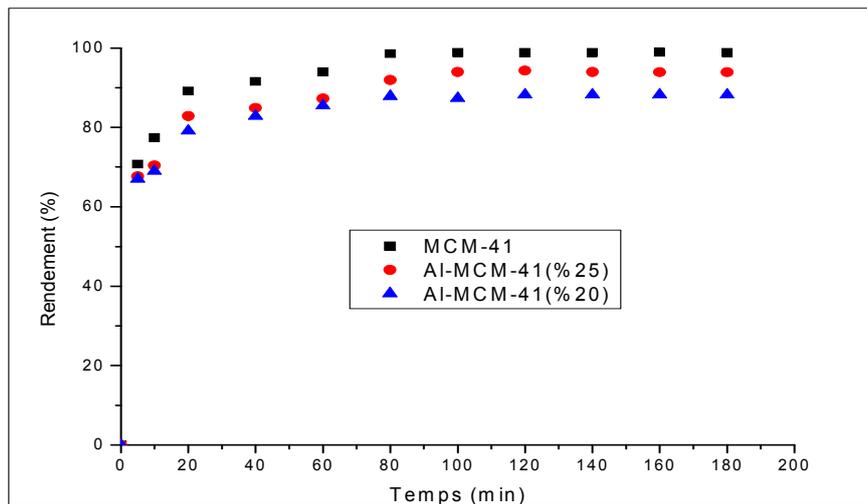


Figure IV.1 : l'effet du temps sur la rétention du Zinc

Conditions : $C_0=1$ mmol/l, $T= 25$ °C, $m_{\text{Adsorbant}}=0.1$ g

Nous remarquons que l'adsorption du zinc est attributive de la nature du solide. En effet, elle est plus importante en présence de la MCM-41, un rendement de 98% est obtenu. L'insertion de l'aluminium dans la charpente mésostructurée semble diminuer légèrement le phénomène d'adsorption du zinc sur le solide. Ainsi en présence de Al-MCM-41 25% un rendement de 93% est observé et seulement de 88,5% pour le solide Al-MCM-41 20%.

- Cinétique d'adsorption du cadmium

Les résultats de la cinétique d'adsorption du cadmium sont présentés sur la figure IV.2. Nous observons que l'équilibre est atteint au bout de 60 à 80 minutes environ avec un rendement de 99%.

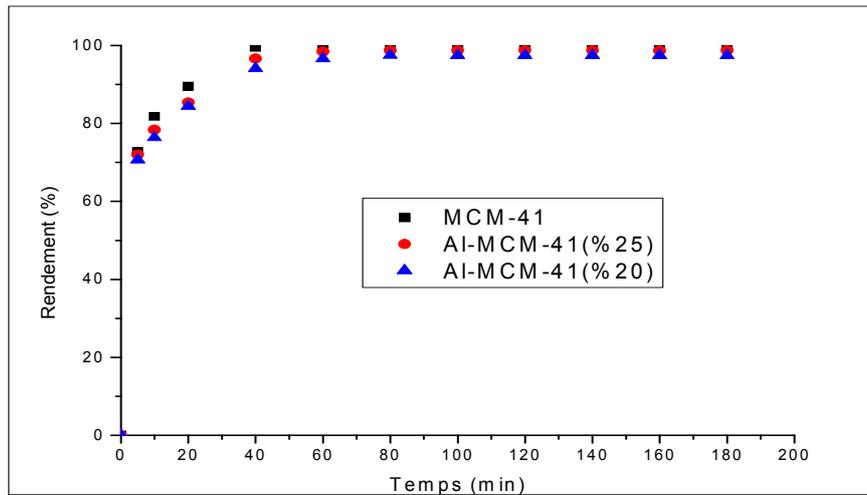


Figure IV.2 : l'effet du temps sur la rétention du Cadmium

Conditions : $C_0=1$ mmol/l, $T=25$ °C, $m_{\text{Adsorbant}}=0.1$ g

L'adsorption du cadmium est presque la même pour tous nos solides. Ainsi, l'insertion de l'aluminium, qui augmente l'acidité du matériau, dans la charpente silicique n'affecte pas le taux d'adsorption du cadmium.

IV.2. Détermination des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par les matériaux MCM-41 et MCM-41(25) à l'équilibre.

IV.2.1 Mode opératoire

Nous ajoutons un même volume de solution de concentration variant de 0.5 mmol/l à 3 mmol/l, à 25°C, et de masse d'adsorbant constante de 0.1 g. Les préparations sont soumises

aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que celles respectées dans l'étude de la cinétique, pendant un temps de contact adéquat. Une fois l'agitation à l'aide d'un agitateur terminée, ces suspensions sont filtrées et analysés par la technique d'absorption atomique.

IV.2.2. Calcul des quantités adsorbées

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale C_e est déterminée, à l'équilibre, par l'absorption atomique. La quantité Q_e adsorbée à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m_{ads}$$

Où :

Q_e : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre (mmol/g).

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mmol/l).

C_e : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mmol/l).

m_{ads} : la masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la phase liquide ; $Q_e = f(C_e)$.

IV.2.3. Résultats et discussion

Les isothermes d'adsorption sont présentées aux tableaux de l'annexe (C), alors que les courbes sont présentées par les figures IV.3 et IV.4 :

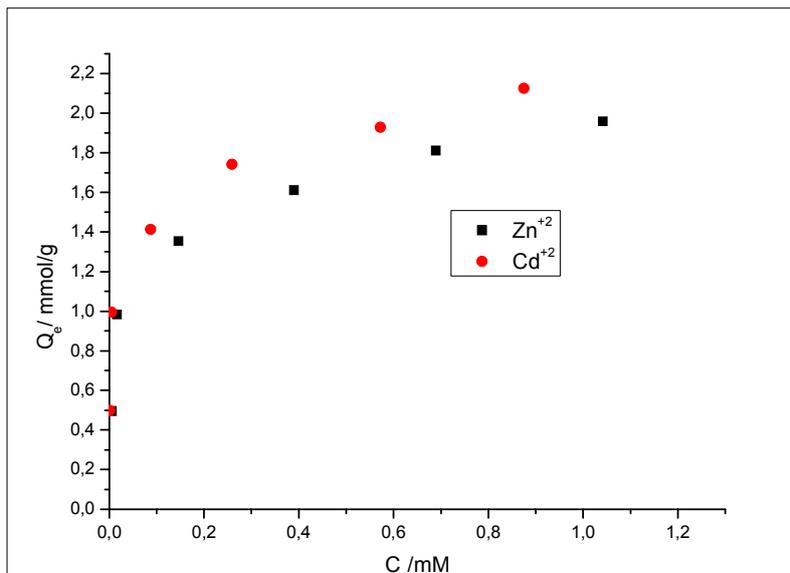


Figure IV.3: Isotherme d'adsorption du Zinc et cadmium par le MCM-41.

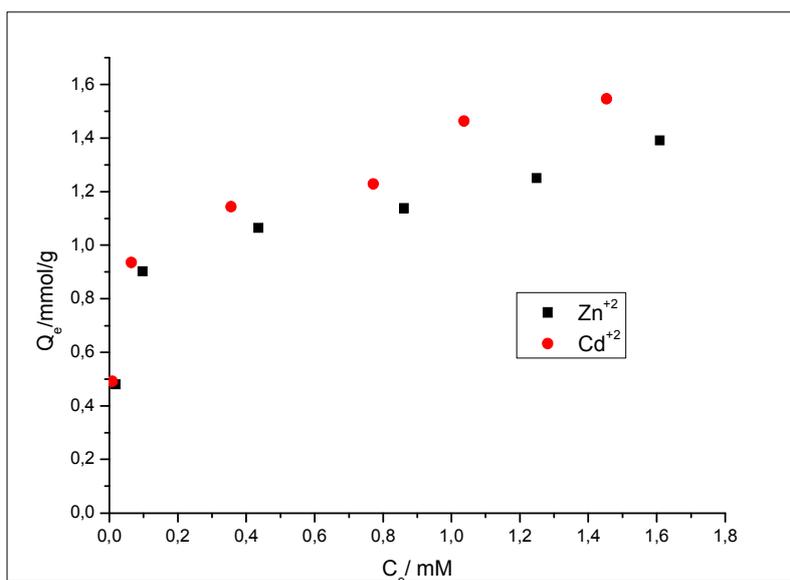


Figure IV.4: Isotherme d'adsorption du Zinc et cadmium par l'Al-MCM-41.

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre présentés sur les figures IV.3 et IV.4, montrent une adsorption de type (L) selon la classification de Giles suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation de monocouche.

IV.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude expérimentale de l'adsorption du Cadmium et du Zinc sur les différents solides mésoporeux, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

• **Modèle d'adsorption de Langmuir**

➤ **Equation du modèle de Langmuir:**

$$Q_e = (Q_m * K * C_e) / (1 + K * C_e)$$

➤ La linéarisation donne :

$$1/Q_e = 1/(Q_m * K) * 1/C_e + 1/Q_m$$

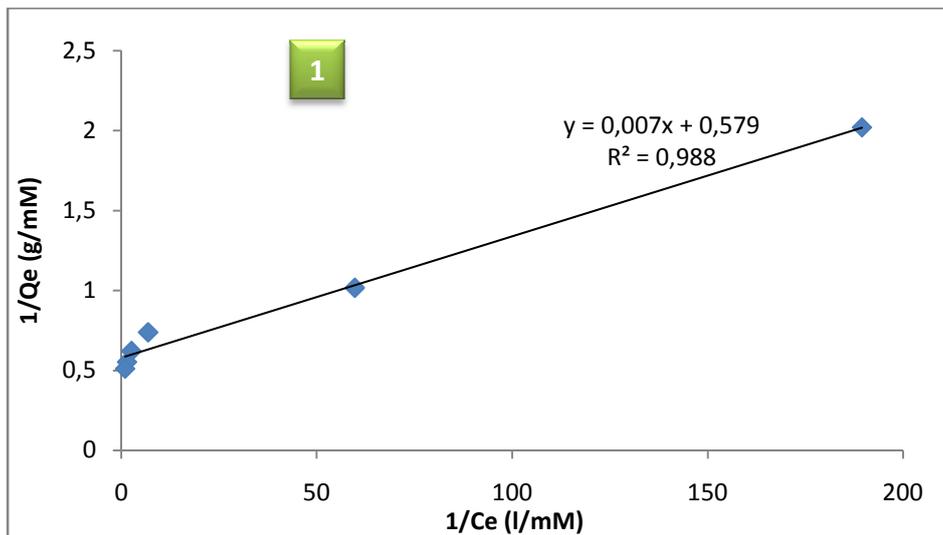
Avec ;

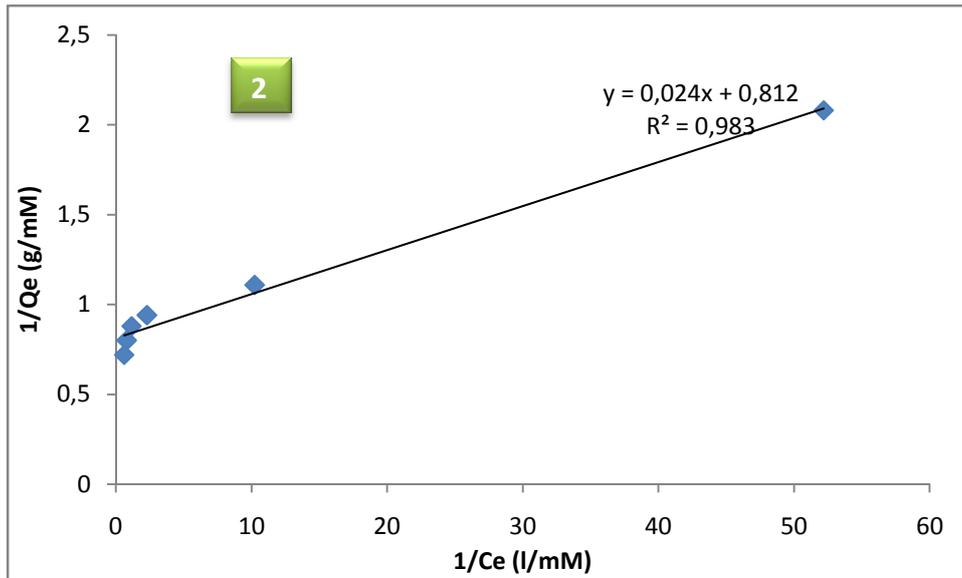
Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mmol/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mmol/g).

K : constante relative à l'énergie d'adsorption.

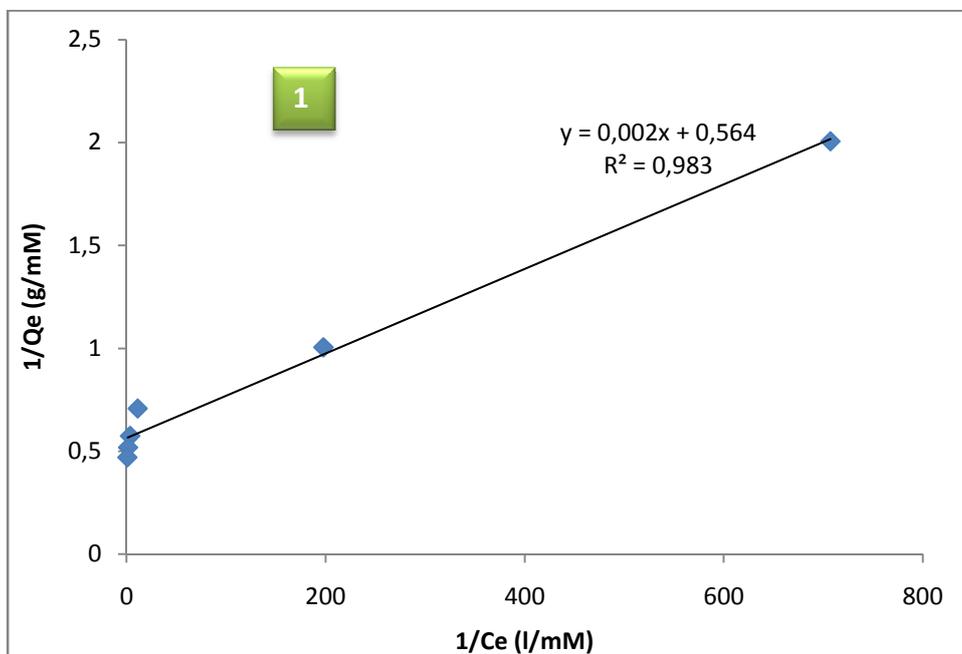
Les résultats sont résumés dans **les tableaux C.2 de l'annexe(C)** et les représentations graphiques Figure IV.5 et Figure IV.6 :

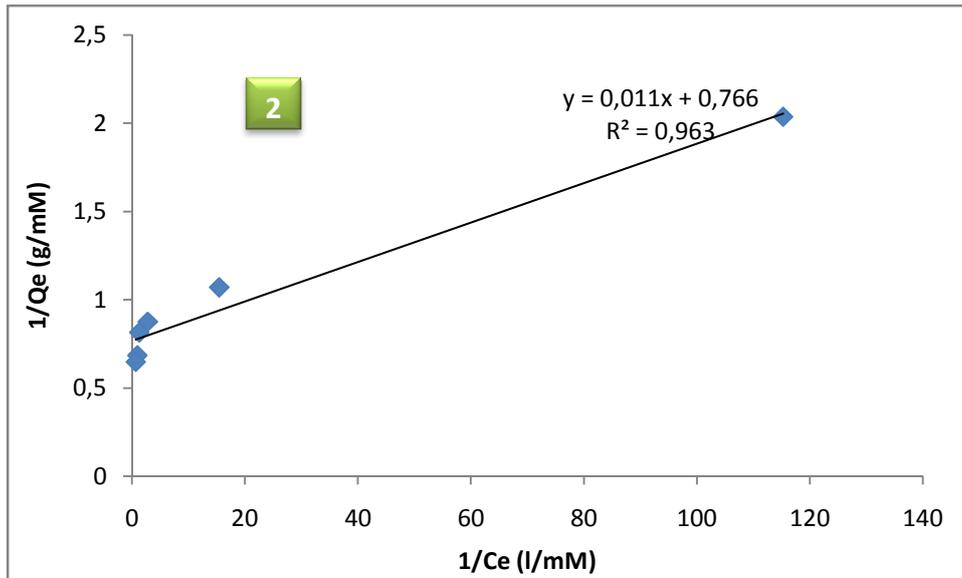




Figures IV.5 : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Zinc.

- 1- MCM-41
- 2- Al-MCM 41





Figures IV.6: Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Cadmium

- 1- MCM-41
- 2- Al-MCM 41.

Les figures IV.5 et IV.6 mettent en évidence une parfaite linéarité avec un facteur de corrélation appréciable (supérieur à 0.97).

Ces résultats permettent de calculer les coefficients (Q_m et K) de Langmuir résumé sur le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents solides mésostructurés pour le Cadmium et le Zinc :

Adsorbant	Q_m (mmol/g)		K		R^2	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
MCM-41	1.773	1.727	0.949	0.278	0.98	0.988
Al-MCM 41	1.305	1.231	0.234	0.113	0.963	0.983

L'étude par le modèle de Langmuir met en évidence l'influence de l'insertion d'aluminium dans la phase MCM-41 sur la quantité maximale d'adsorption avec les deux polluants. En effet cette quantité passe de 387.72 mg/g à 526.59 mg/g pour le cadmium, et de

366.34 mg/g à 513.76 mg/g pour le zinc. Il faut noter, que les valeurs des quantités maximales d'adsorption expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques.

- **Modèle de Freundlich**

L'application du modèle de Freundlich, nous a permis de calculer les paramètres $1/n$ et K de chaque isotherme.

➤ **Equation du modèle de Freundlich :**

$$Q_e = k * C^{1/n} \quad (0 < 1/n < 1)$$

La linéarisation donne : $\ln Q_e = \ln k + 1/n \ln C_e$ avec

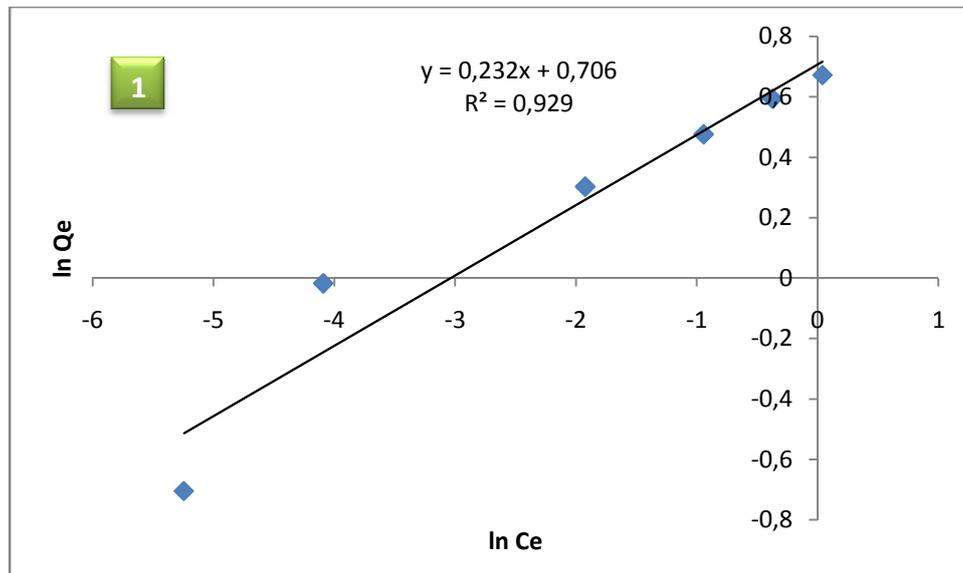
Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée le modèle Freundlich (mmol/g).

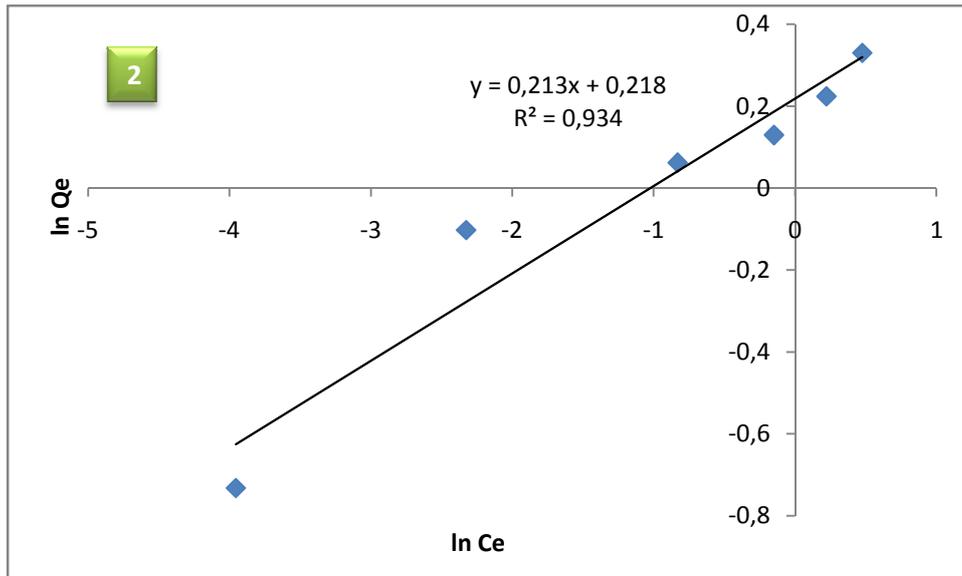
K : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$1/n$: constante de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre (mmol/l).

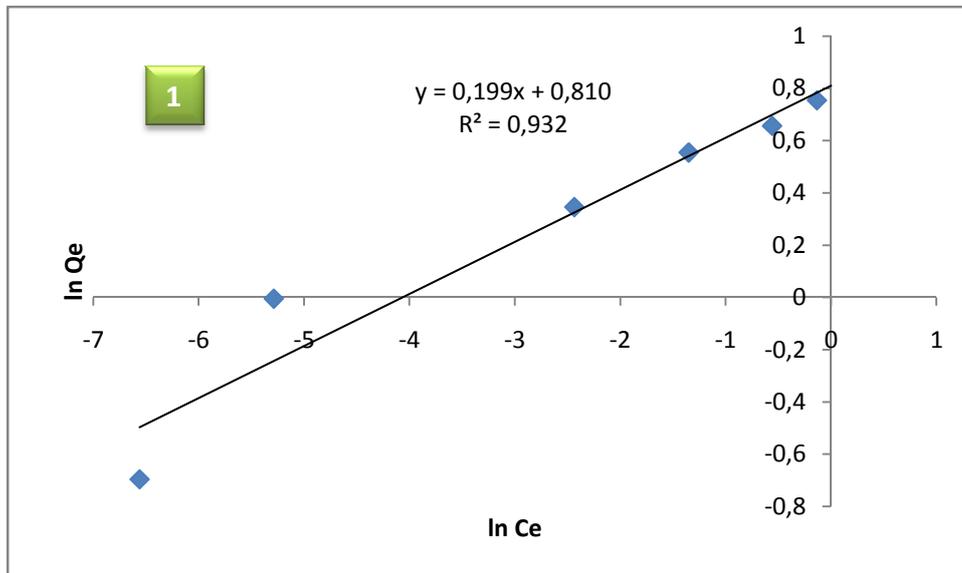
Les résultats sont résumés dans **les tableaux C.3 de l'annexe(C)** et les représentations graphiques Figure IV.7 et Figure IV.8 :

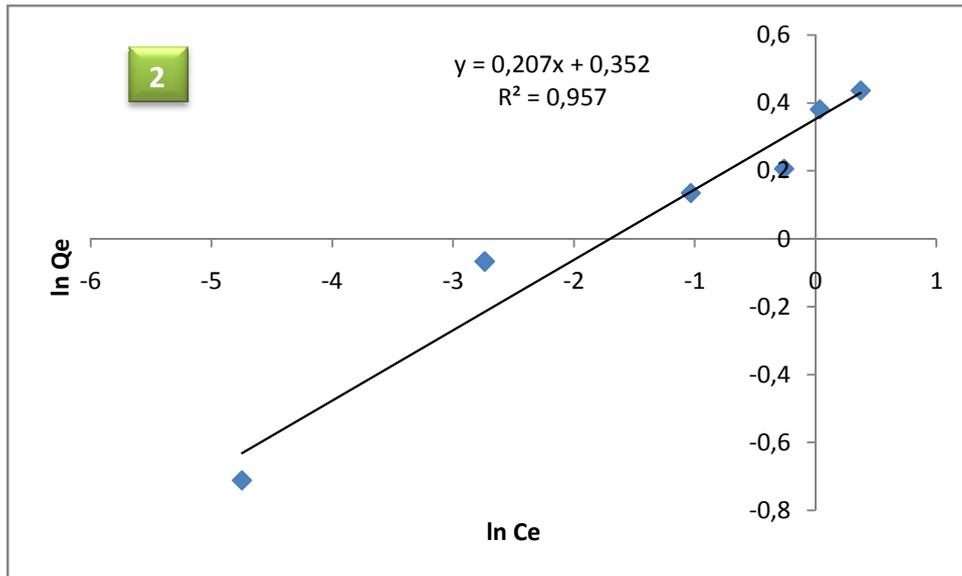




Figures IV.7 : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Zinc

- 1- MCM-41
- 2- Al-MCM 41





Figures IV.8 : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Cadmium

- 1- MCM-41
- 2- Al-MCM 41

Les figures IV.7 et IV.8 montrent les droites de la linéarisation de Freundlich, ce qui a permis de calculer ses constantes K et $1/n$ résumés sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : les constantes de Freundlich pour le Cadmium et le Zinc.

Echantillon	Cadmium			Zinc		
	$1/n$	K	R^2	$1/n$	K	R^2
MCM-41	0.199	2.247	0.932	0.2326	2.025	0.929
Al-MCM 41	0.207	1.421	0.957	0.2184	1.244	0.934

Comme cité précédemment l'adsorption est d'autant plus importante que le facteur $1/n$ est petit. En effet la plus basse valeur de $1/n$ (0.199) est obtenue sur le MCM-41 en présence du

Cadmium. L'introduction de l'aluminium dans le réseau MCM41 diminue sa capacité d'adsorption aussi bien avec le cadmium qu'avec le zinc.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés précédemment avec le modèle de Langmuir.

Introduction générale

Depuis toujours l'eau est indissociable de l'activité humaine. La révolution industrielle du 19^{ème} siècle, en valorisant la vapeur d'eau, a permis le développement de la capacité de production : L'eau est devenue une matière indispensable au fonctionnement des usines. Parallèlement à cette situation, les phénomènes qui contribuent à la dégradation de la qualité de l'eau et par suite à la perturbation de tout l'écosystème se multiplient et s'intensifient. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé.

Certains polluants tels que les métaux lourds sont susceptibles d'être toxiques de façon immédiate envers un être vivant. Celle-ci se traduit souvent jusqu'à la mortalité des espèces dont la dose létale spécifique est atteinte [1,2].

D'autre part et depuis peu, une nouvelle révolution a débuté dans le domaine des sciences et de la technologie. Celle-ci repose sur la nanoscience et la nanotechnologie qui en découle. En effet, les matériaux de telles dimensions présentent des propriétés nouvelles qui peuvent différer fortement de celles de matériaux massifs [3, 4]. Le développement du matériau ayant une porosité à différentes échelles connaît un essor croissant. Ce matériau, possède une grande surface spécifique et une porosité parfaitement contrôlée. Ce matériau offre la possibilité d'élargir, à des molécules volumineuses, le domaine de l'adsorption et de la catalyse hétérogène. Les matériaux mésoporeux noté MTS (Mésoporeux aux Tensioactifs Structurants, ou Micelle-Templated Silica) sont des silicates ou des aluminosilicates formés par assemblage coopératif d'une phase minérale autour d'une phase organique de micelles de tensioactifs. Les MTS sont formés par condensation de silice autour de composés organiques tensio-actifs qui seront ensuite éliminés pour laisser la place à des pores, qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées. L'ajustement de la taille des pores se fait en utilisant des tensioactifs avec des chaînes de longueurs variables (une chaîne de 8 carbones donne des pores de 1,8 nm, une chaîne de 16 carbones des pores de 3,5 nm). Pour accéder aux tailles supérieures, on utilise un agent gonflant, généralement un hydrocarbure, qui va se solubiliser dans la micelle pour en augmenter le volume.

Au cours de ce travail nous allons utiliser des matériaux siliques mésostructurés préparés à l'échelle nanométrique à l'adsorption du zinc et du cadmium qui sont toxiques même à faible concentration.

Introduction générale

Notre travail est divisé en trois parties. La première est consacrée à l'étude bibliographique traitant les silices mésostructurés, et l'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale dans laquelle nous développons :

- 1- La synthèse et la caractérisation des matériaux de types MCM-41 et Al-MCM 41 à différents rapports.
- 2- L'application de ces matériaux dans l'adsorption du zinc et du cadmium.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

Annexes

Annexe (A)

Tableau A.1 : Tableau récapitulatif du titrage de masse

masse de l'adsorbant (g)	MCM-41	Al-MCM 41 (25)	Al-MCM 41 (20)
0	6,65	6,65	6,65
0,1	6,12	5,78	5,12
0,2	5,41	4,65	3,96
0,3	4,89	4,09	3,25
0,4	4,16	3,98	3,18
0,5	4,15	3,89	3,21
0,6	4,13	3,58	3,18
0,7	4,16	3,58	3,14
0,8	4,16	3,58	3,14
0,9	4,16	3,58	3,14
1	4,15	3,58	3,14

Annexe (B)

Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre et du zinc

Une solution mère de 1 g/l de l'espèce métallique est préparée à partir des nitrates de métal hydratés. L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions étalons préparées à partir de la solution mère. L'analyse s'effectue par absorption atomique à 219.3 nm pour le cuivre et 219.3 nm pour le zinc et 228.4 nm pour le cadmium. Les courbes d'étalonnage du cuivre et du zinc sont illustrées sur la figure (1) et la figure (2) successivement.

Annexes

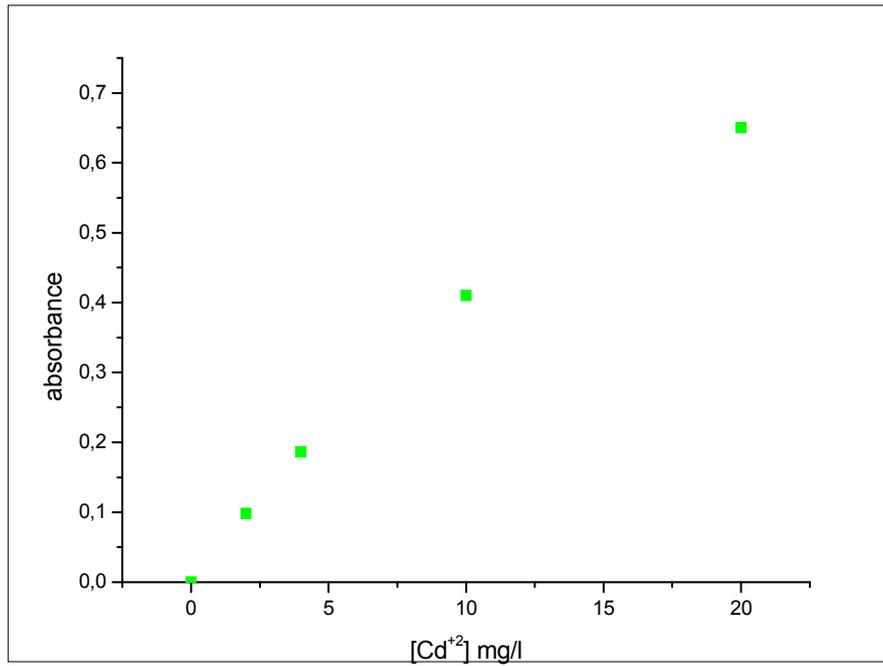


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage du cadmium à T=25°C°.

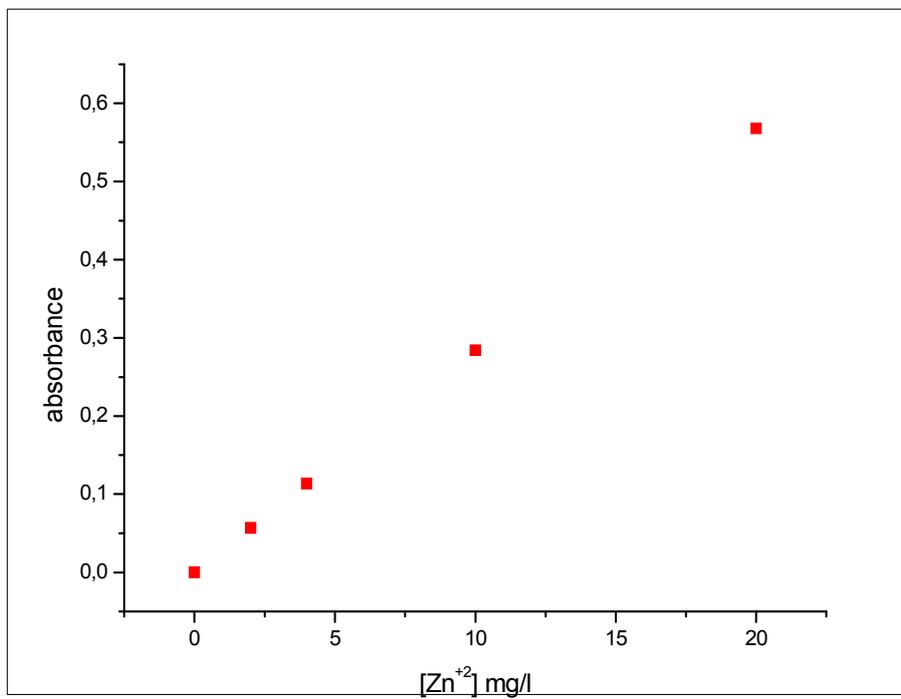


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage du zinc à T=25°C°.

Annexes

Annexe (C)

C.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption :

➤ Zinc :

$C_0 = 1 \text{ mmol/l}$

Temps (min)	[Zn+2] mg/l		
	MCM-41	Al-MCM 41 (25)	Al-MCM 41 (20)
20	32,2500123	51,0000084	61,9999974
40	25,0000047	45,0000144	51,0000084
60	18,0000117	37,9999917	42,9999867
80	4,2500106	24,0000057	35,9999937
100	3,4999965	18,0000117	37,4999922
120	3,4999965	17,0000127	34,9999947
140	3,4999965	18,0099909	34,9999947
160	3,2400027	18,2099907	34,9999947
180	3,4999965	18,2000115	34,9999947

➤ Cadmium

$C_0 = 1 \text{ mmol/l}$

Temps (min)	[Cd+2] mg/l		
	MCM-41	Al-MCM 41 (25)	Al-MCM 41 (20)
40	1,5400044	9,8699931	17,5000122
60	0,910008	4,5800073	9,8699931
80	0,8899902	3,7800081	7,4100015
100	0,8700021	3,7999962	7,5100014
120	0,8700021	3,7999962	7,5100014
140	0,8599932	3,8100051	7,5599865
160	0,8700021	3,8699991	7,5900132
180	0,8700021	3,8100051	7,5999924

Annexes

C.2. Tableaux récapitulatifs de l'isotherme d'adsorption :

➤ Cadmium/ MCM 41

C_{ini} (mmol/l)	C_e (mmol/l)	Q_e (mmol/g)
0,5	0,00141	0,4985
1	0,00505	0,9949
1,5	0,0875	1,4124
2	0,2592	1,74
2,5	0,5723	1,927
3	0,8754	2,1245

➤ Zinc / MCM 41

C_{ini} (mmol/l)	C_e (mmol/l)	Q_e (mmol/g)
0,5	0,0052	0,4947
1	0,0167	0,9832
1,5	0,1462	1,3537
2	0,3899	1,61004
2,5	0,6891	1,8108
3	1,0421	1,9578

➤ Cadmium/ Al-MCM 41 (25)

C_{ini} (mmol/l)	C_e (mmol/l)	Q_e (mmol/g)
0,5	0,0086	0,4913
1	0,0647	0,9352
1,5	0,3563	1,1436
2	0,7715	1,2284
2,5	1,037	1,4629
3	1,453	1,5460

Annexes

➤ Zinc/ Al-MCM 41 (25)

C_{ini} (mmol/l)	C_e (mmol/l)	Q_e (mmol/g)
0,5	0,01915	0,4808
1	0,097	0,9023
1,5	0,436	1,0639
2	0,8619	1,138
2,5	1,2491	1,2508
3	1,6094	1,39

C.3. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Langmuir :

➤ Zn/MCM 41

$1/C_e$	$1/Q_e$
189,471338	2,02133659
59,7329317	1,01702622
6,8383908	0,73867968
2,56439655	0,62110076
1,45107317	0,55222537
0,95958065	0,51075703

➤ Cd/MCM-41

$1/C_e$	$1/Q_e$
707,142857	2,00567261
198	1,00507614
11,4230769	0,7079857
3,85714286	0,57446809
1,74705882	0,51877729
1,14230769	0,47068146

Annexes

➤ Zn/Al-MCM 41 (25)

1/Ce	1/Qe
52,1968366	2,0796863
10,2413793	1,10820896
2,29343629	0,93987342
1,16015625	0,87869822
0,80053908	0,79946164
0,62133891	0,71912833

➤ Cd/Al-MCM 41 (25)

1/Ce	1/Qe
115,29845	2,03530498
15,452987	1,06918985
2,80632075	0,87438456
1,29616558	0,81400504
0,96424635	0,68356408
0,68779191	0,64680046

C.3. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Freundlich:

➤ Zn/MCM 41

lnCe	lnQe
-5,24423776	-0,70375897
-4,08988349	-0,0168829
-1,92255244	0,3028909
-0,94172319	0,47626195
-0,3723034	0,59379904
0,04125892	0,67186129

Annexes

➤ Cd/ MCM 41

lnCe	lnQe
-6,56123271	-0,69597947
-5,28826703	-0,0050633
-2,4356356	0,34533139
-1,34992672	0,55431074
-0,5579337	0,6562806
-0,13305051	0,75357372

➤ Zn/Al-MCM 41 (25)

lnCe	lnQe
-3,955022	-0,732217
-2,326436	-0,102745
-0,830051	0,0620101
-0,148555	0,1293138
0,2224699	0,2238167
0,4758786	0,3297155

➤ Cd/Al-MCM 41 (25)

lnCe	lnQe
-4,747524	-0,710646
-2,737802	-0,066901
-1,031874	0,134235
-0,25941	0,2057887
0,0364085	0,3804349
0,3742689	0,4357174