

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie Moléculaire

Option : Chimie Organique

Par : AZZOUNI Khadidja

SUJET

*Synthèse et caractérisation de matériaux
mésostructurés de composition SiO₂
Application dans l'adsorption de métaux lourds*

Soutenu le 01 / 10 / 2013, devant le jury composé de:

Mr. A.BOULAHOUACHE	MAA	USDB	Président
Mme. N.SALHI	Professeur	USDB	Examinatrice
Mme. O. MOHAMMEDI	Professeur	USDB	Directrice de mémoire
Mr. S. SABOUR	Maitre assistant	USDB	Co-promoteur

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie physique moléculaire et macromoléculaire, département de chimie faculté des sciences de l'Université SAAD DAHLAB de Blida, sous la direction du Professeur **R.BELAL**.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame **O.MOHAMMEDI**, professeur à l'Université SAAD DAHLAB de Blida, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire, un grand merci pour ses conseils, son encouragement et aide.*

*Je voudrais remercier très sincèrement Monsieur **S.SABOUR**, qui en tant que co-promoteur, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire et ses conseils avisés.*

*J'exprime mes grands remerciements à Monsieur **A.BOULAHOUACHE**, Maître de conférences à l'Université SAAD DAHLAB de Blida, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Madame **N.SALHI**, professeur à l'Université SAAD DAHLAB de Blida, pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Un grand merci pour toute l'équipe du laboratoire pour leur soutien. Particulièrement à : **Mr. L. BENATALLA, Mr. M. BIDAQUI et Mlle. H. DOUBA**.*

*Je remercie monsieur **S. ABBAS**, ingénieur au laboratoire, pour son aide et sa disponibilité pour la mise au point et la réalisation des analyses infra rouge.*

Je remercie tous mes amis (es) de la promotion pour les bons souvenirs durant les cinq années d'étude.

Très nombreux sont les gens qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail, Je leur exprime ma vive reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes très chers, respectueux et magnifiques parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A tous ceux qui me sont chers:

Mes sœurs (Amina, Aicha).

Mes frères (Ayoub, Abderrahmane).

Et en particulier : A mon fiancé Cherif, sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

A toute ma famille.

A tous mes amies, en particuliers : Souad, Sarah, Soumia, Imène, Radia, Hania, Wissem, Hasna et Kenza.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل، هو استخدام المركبات ذات الثقوب المتوسطة الحجم المبنية بالسيليكا لإدمصاص أيونات الكوبالت من المحاليل المائية الاصطناعية شبيهة النفايات الصناعية السائلة.

حيث تم تصنيع نوعين من المركبات ذات الثقوب المتوسطة الحجم CMI-1 و SBA-15 حسب آلية التجميع الذاتي التعاونية (CTM)، ودراسة خواصهما الفيزيائية و الكيميائية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الأشعة السينية (XRD) و الامتزاز بالنيتروجين (BET)، ثم اختبارهما لإدمصاص أيونات الكوبالت (II).

يبين تحليل الأشعة تحت الحمراء نطاقات امتصاص مختلفة، Si-O-Si و O-Si تخص رباعي الأسطح الذي يشكل هيكل المركبات ذات الثقوب المتوسطة الحجم من السيليكون.

التحليل البلوري (XRD) يشير إلى أن هذين المركبان منظمان ويملكان ثقوب متوسطة الحجم مرتبة في تماثل سداسي.

يؤكد تحليل BET أن المركبان CMI-1 و SBA-15 يحويان ثقوب متوسطة الحجم حيث يبلغ قطر مساهما 2.6 نانومتر و 8.4 نانومتر على التوالي، و سطح نوعي عموما أكبر من 100 م²/غ.

نمذجة حركية الإدمصاص حسب نموذج كنية الطراز الثاني و نموذج الانتشار داخل الجسيمات مواتيين لكلا المركبات المعدة (CMI-1 و SBA-15).

حراريات الإدمصاص على CMI-1 و SBA-15 تتبع نموذج Temkin ، Freundlich ، Langmuir و Dubinin-Radushkevich (D-R).

وفقا لنموذج Temkin فإن إدمصاص أيونات الكوبالت في المركبين، ماص للحرارة حسب قيمة ΔQ (قيمة موجبة).

كلمات البحث: المركبات ذات الثقوب المتوسطة الحجم ، السيليكات، المعادن الثقيلة، الإدمصاص.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'utilisation de matériaux mésoporeux à base de silice pour l'adsorption des ions cobalt contenus dans des solutions aqueuses synthétiques simulant les effluents d'origine industrielle.

Deux matériaux mésoporeux de type CMI-1 et SBA-15 ont été synthétisés selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM, et caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X et par adsorption-désorption d'azote (BET) puis testés dans l'adsorption des ions cobalt (II).

L'analyse par IR montre des bandes d'adsorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si et Si-O liées au tétraèdre formant la structure des matériaux siliciques.

L'analyse structurale par (DRX) indique que ces deux matériaux sont ordonnés et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

La BET montre la mésoporosité des matériaux CMI-1 et SBA-15 avec un diamètre de pore de 2,6 nm et 8,4 nm respectivement, et des surfaces spécifiques généralement supérieures à 100 m²/g.

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont favorables pour les deux matériaux préparés (CMI-1 et SBA-15).

Les isothermes d'adsorption sur la CMI-1 et SBA-15 suivent les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R).

Selon le modèle de Temkin l'adsorption des ions Co⁺² sur les deux matrices est endothermique d'après la valeur de ΔQ (valeur positive).

Mots clés: Matériaux mésoporeux, silicates, métaux lourds, adsorption.

Abstract

The main objective of this work is the use of mesoporous silica-based materials for the adsorption of cobalt ions from synthetic aqueous solutions simulating the origin of industrial effluents.

Two types of mesoporous materials CMI-1 and SBA -15 were synthesized by the self-assembly mechanism cooperative (CTM), and characterized by infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and adsorption-desorption nitrogen (BET) and tested for the adsorption of cobalt (II) ions.

The IR analysis shows absorption bands of the various Si-O-Si and Si-O tetrahedron linked to the structure forming silica material.

The structural analysis (XRD) indicates that these two materials are ordered and have mesopores arranged in hexagonal symmetry.

BET shows the mesoporosity materials CMI-1 and SBA-15 with a pore diameter of 2.6 nm and 8.4 nm respectively, and generally greater than 100 m²/g specific surfaces.

The modeling of adsorption kinetics by the pseudo-second order and intraparticle diffusion model are favorable for both materials prepared (CMI-1 and SBA-15).

The adsorption on the CMI-1 and SBA-15 isotherms follow the Langmuir model, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R).

According to the model of Temkin the adsorption of Co⁺² ions in the two matrices is endothermic, according to the value ΔQ (positive value).

Keywords: mesoporous materials, silicates, heavy metal, adsorption.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. SILICES MESOPOREUSES ORGANISEES (SMO)	3
I. Silices mésoporeuses organisées (SMO)	4
I.1. Généralité	4
I.2. Principes de base	5
I.3. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux	7
I.3.1. Procédé sol-gel	8
I.3.2. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	10
I.3.3. Mécanisme transcriptif LCT	10
I.4. Interactions tensioactif précurseur	11
I.5. Matériaux mésoporeux organisées de type CMI-1	13
I.6. Matériaux mésoporeux organisées de type SBA-15	16
Chapitre II. PHENOMENE D'ADSORPTION	19
II.1. Généralité	19
II.2. Description du mécanisme d'adsorption	20
II.3. Isothermes d'adsorption	21
II.4. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	22
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	23
II.6. Facteurs influençant l'adsorption	27
II.7. Métaux lourds et environnement	28
II.7.1. Définition du terme « métaux lourds » et classification	28
II.7.2. Espèce étudiée le cobalt(II)	30
Chapitre III. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	32
III.1. Synthèse des silices mésostructurées	32
III.1.1. Protocole de synthèse des matrices mésoporeuses de type CMI-1	32
III.1.2. Protocole de synthèse des matrices mésoporeuses de type SBA-15	34
III.2. Elimination du cobalt par adsorption	36
III.2.1. Cinétique d'adsorption	36
III.2.2. Effet de la force ionique	37
III.2.3. Effet de rapport adsorbant/adsorbat	37
III.2.4. Isotherme d'adsorption	37
III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	38

Sommaire

Chapitre IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS	39
IV.1. Résultats de caractérisation des matériaux synthétisés	39
IV.1.1. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge IR	39
IV.1.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X	42
IV.1.3. Porosimétrie par adsorption – désorption d’azote à 77 K (analyse BET)	44
IV.2. Résultats d’adsorption du cobalt(II)	45
IV.2.1. Cinétique d’adsorption	45
IV.2.2. Modélisation de la cinétique d’adsorption du cobalt	46
IV.2.2.1. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre de CMI-1 et SBA-15	47
IV.2.2.2. Modèle de la diffusion intraparticulaire de CMI-1 et SBA-15	49
IV.2.3. Influence de quelques paramètres sur l’adsorption	51
IV.2.3.1 Effet de la force ionique	51
IV.2.3.2. Effet du rapport adsorbant/adsorbat	52
IV.2.4. Détermination des isothermes d’adsorption	53
IV.2.5. Modélisations d’adsorption	54
IV.2.5.1. Modélisation d’isotherme d’adsorption du cobalt par CMI-1	55
IV.2.5.2. Modélisation d’isotherme d’adsorption du cobalt par SBA-15	59
Conclusion	65
Références bibliographiques	

Introduction

Introduction

L'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets nécessitent le recours à des procédés très performants de traitement des eaux polluées par les métaux tel que le cobalt Co(II).

Le cobalt peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air, suite à des rejets industriels et à cause de son utilisation dans la fabrication de nombreux alliages et d'autres domaines. Le cobalt ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

Il a été constaté que l'exposition à une très forte concentration de cobalt peut néanmoins nuire à la santé. Des affections pulmonaires (asthme, pneumonie, respiration sifflante) ont été observées chez des travailleurs qui avaient respiré de l'air très pollué par du cobalt.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux lourds présents dans les effluents industriels. Une ou plusieurs des opérations unitaires suivantes peuvent être mises en œuvre (Blais et al, 1999) : La précipitation, la filtration, l'échange ionique et adsorption sur matériaux organiques ou minéraux.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux.

Les silices mésoporeuses organisées sont l'un des moyens efficaces pour éliminer une vaste gamme de contaminants. En raison de leurs caractéristiques texturales :

- Résistances thermique et mécanique importantes
- Organisation hexagonale, cubique ou lamellaire
- Surface spécifique comprise entre 200 et 1000 m².g⁻¹
- Diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm
- Épaisseur des parois comprise entre 1 et 3 nm
- Microporosité (< 2nm).

Notre travail porte sur l'étude comparative de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Co²⁺ sur les matériaux mésostructurés de type CMI-1 et de type SBA-15

Introduction

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux de type CMI-1 et de type SBA-15 selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif à partir de molécules de tensioactifs non ioniques et leur application dans l'adsorption du cobalt(II).

Le deuxième volet concerne la caractérisation des matériaux synthétisés et l'exploitation des résultats de l'adsorption.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux organisés et plus particulièrement sur les silices mésoporeuses de type SBA-15 et de type CMI-1.
- Le deuxième chapitre décrit le phénomène d'adsorption et les principales théories qui le régissent, ainsi que la toxicité des Eléments Traces Métalliques (ETM) et particulièrement le cobalt.
- Le troisième chapitre est consacré à la préparation des matériaux mésoporeux ainsi que leurs applications à l'adsorption du cobalt et décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre décrit les résultats et les discussions.

Et on termine par une conclusion.

Chapitre 1

*Silices mésoporeuses
organisées (SMO)*

La silice de formule chimique SiO_2 , peut provenir naturellement de l'écorce terrestre ou peut être synthétisée, sous différentes formes, comme décrit dans la littérature. L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernière caractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées et cimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, connus comme étant les espaces poreux.

Bien que généralement les pores soient très irréguliers et polydisperses, trois types de pore sont définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [1]:

- Les micropores ayant des diamètres inférieurs à 2 nm.
- Les mésopores ayant des diamètres compris entre 2 nm et 50 nm.
- Les macropores ayant des diamètres supérieurs à 50 nm.

La figure I.1 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

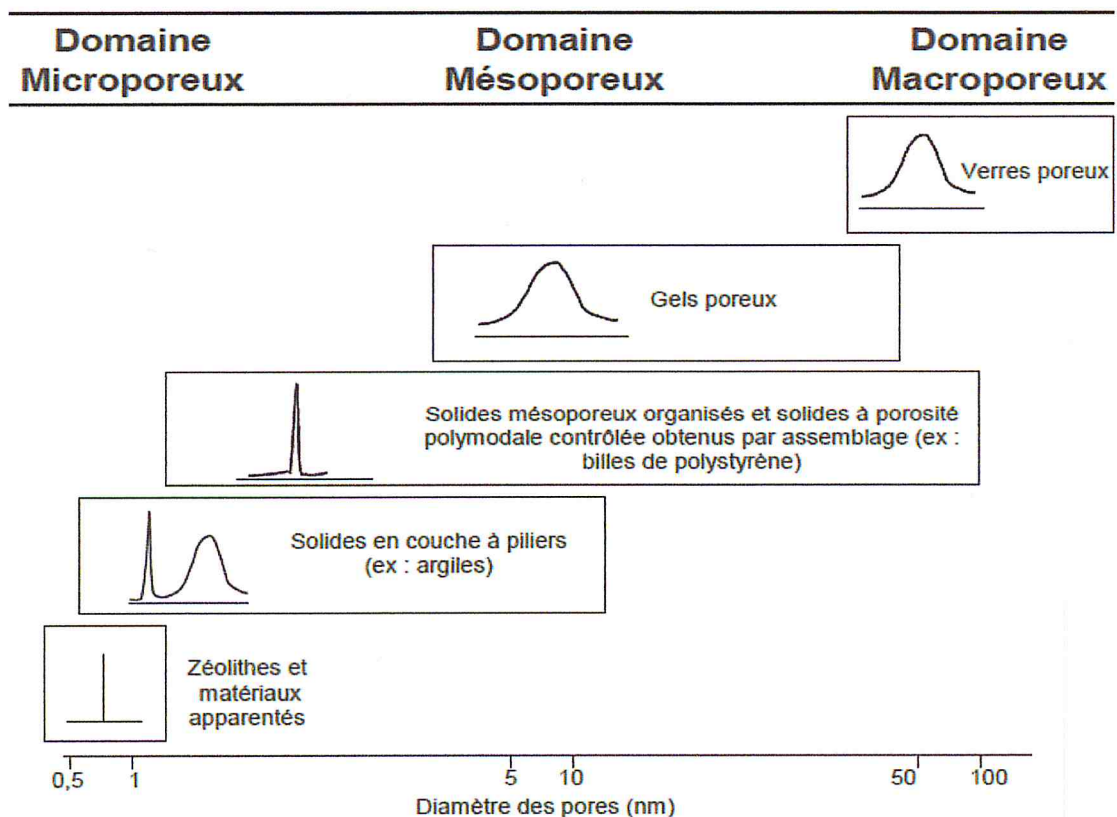


Figure I.1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [2]

Beaucoup des propriétés physiques comme la densité, la conductivité thermique ou la résistance, dépendent de la porosité et de la structure poreuse du solide. De plus, la porosité influence la réactivité chimique et les interactions physiques des solides avec les gaz et les liquides. Ces caractéristiques physico-chimiques permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme, La catalyse, l'optique, l'électronique, le domaine médical (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments, l'immobilisation d'enzyme), les procédés de séparation et d'adsorption [3].

I. Silices mésoporeuses organisées (SMO)

I.1. Généralité

De nombreux groupes de recherche se sont attelés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Une recherche bibliographique utilisant les mots clefs « mesoporous » ou « mesostructured » illustre clairement l'évolution pratiquement exponentielle du nombre de publications parues dans ce domaine.

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 [4]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées.

Au début des années 90 [5]. Yanagisawa et al. Publient la synthèse de matériaux appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$ et formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule $C_xH_{2x+1}N^+(CH_3)_3$ ou C_nTMA^+ avec $12 < n < 18$. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémite de formule $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$ et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. En 1991, une équipe de recherche de la société Mobil Oil a déposé un brevet sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [6]. Ces molécules de tensio-actifs organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes.

Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [7]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter).

D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al. Rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [8]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [9,10]. En 1995, Tanev et al. [11] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al. Présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes Polyéthoxylés [12]. En outre, Zhao et al. Ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [13,14].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI [15], FDU [16], KIT [17], TUD [18]... L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté par Zhao [19].

I.2. Principes de base

L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques, trois constituants principaux interviennent dans la synthèse de ces matériaux :

- 1. Surfactant (tensioactif)** Les ouvertures des matériaux mésoporeux hautement structurés sont créées grâce à des assemblages supramoléculaires de molécules de tensioactif jouant le rôle de « template ».

Les surfactants sont des molécules amphiphiles qui comportent deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau, elle peut être cationique, anionique ou neutre et une queue apolaire hydrophobe (Figure I.2). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe est constituée d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques.

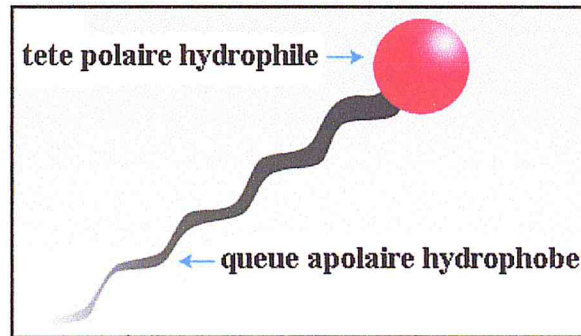
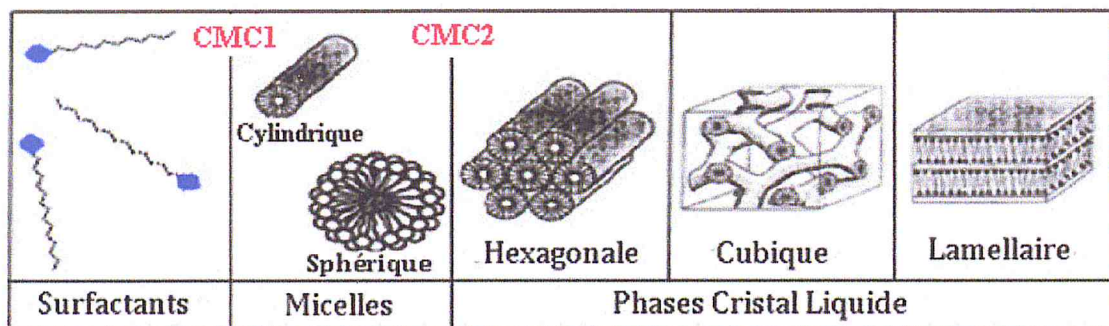


Figure I.2: Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

A partir d'une certaine concentration en solution aqueuse, appelés concentration micellaire critique (CMC), ces molécules s'organisent en formant des structures supramoléculaires par auto-assemblage (Figure I.3). Cette conformation correspond à un minimum d'énergie. On peut définir deux concentrations micellaires critiques :

- Concentration micellaire critique CMC1 qui correspond à la concentration à laquelle se forment des micelles sphériques ou cylindriques.
- Concentration micellaire CMC2 qui correspond à la concentration à laquelle les micelles sphériques se réorganisent en amas de micelles, nommés cristaux liquides.



Augmentation de la concentration en tensioactif →

Figure I.3: Phases du système binaire eau- tensioactif.

Ces CMC dépendent de plusieurs facteurs, notamment, de la nature de l'agent tensioactif et de la température [20].

2. **Source de silice** La réplique minérale est formée par polymérisation d'un ou de plusieurs précurseurs inorganiques autour de celui-ci. Selon la nature et la composition atomique de l'ossature désirée, il convient de choisir le(s) précurseur(s) adéquat(s).

Ces derniers sont en général des alkoxydes de silicium, d'aluminium, de métaux, de métaux de transition,... qui, après viennent se polycondenser pour former la structure.

3. Le troisième constituant principal est le solvant, dont le choix est dicté par plusieurs contraintes.

Les différentes étapes de formation d'un matériau mésostructuré:

La première étape est le mélange d'un agent structurant et d'un précurseur de silice qui s'agencent dans un milieu favorisant la polymérisation de la phase inorganique de manière à former un réseau où les deux phases s'intercalent de façon plus ou moins régulière.

La deuxième étape consiste principalement en une consolidation de la phase inorganique à l'aide d'un traitement hydrothermique. Généralement, durant cette étape, la structure du matériau est majoritairement formée et on assiste à des réactions de condensation augmentant la densité de la phase inorganique. Ces réactions peuvent impliquer la perte d'une molécule d'eau ou d'alcool

La troisième et dernière étape consiste à retirer la phase organique dans le matériau pour que celui-ci puisse être utilisé pour ses diverses applications. Généralement, la calcination sous air à 550 °C est utilisée.

I.3. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies (Figure I.4) : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif

LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

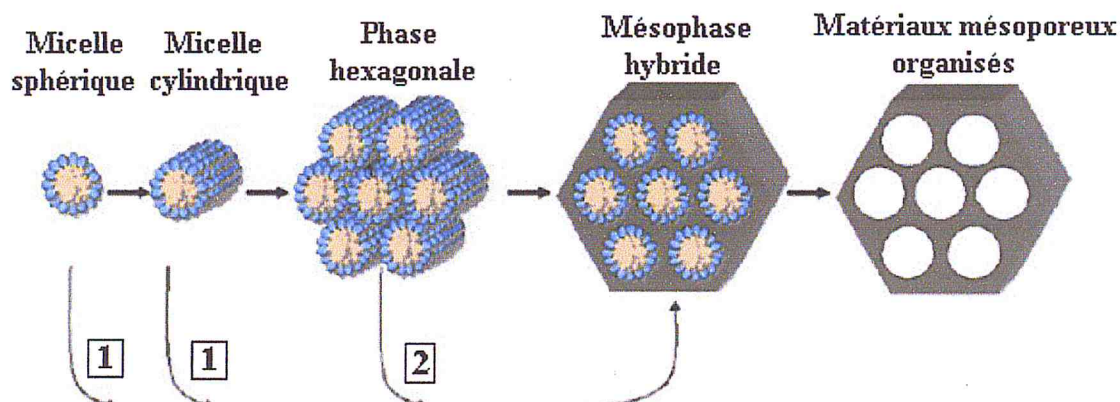


Figure I.4: Mécanisme de formation des MCM-41 proposé par Mobil.

Voie 1 : CTM Voie 2 : LCT [21].

I.3.1. Procédé sol-gel

Découvert par Ebelmann en 1846 [22], est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation de "solution-gélification". Ce procédé est basé sur des réactions de polymérisation inorganique [23], dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $M(OR)_z$, où M est un atome métallique (ou un atome de silicium) et R un groupement alkyle, s'hydrolyse et se condense à température et pression modérées. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

Dans un premier temps, la réaction d'hydrolyse initie la formation de fonctions hydroxyles autour du cation. L'alcoxyde de silicium est alors solvato par les molécules d'eau, puis celles-ci sont déprotonées *via* une réaction de substitution nucléophile, générant des groupements aquo ($Si-(OH_2)$), hydroxo ($Si-OH$) ou oxo ($Si=O$) dans la sphère de coordination du cation (électrophile). Suite à ce transfert de proton, les groupements alkyles sont progressivement éliminés sous la forme de groupes alcools nucléofuges ($R-OH$) (Figure I.5).

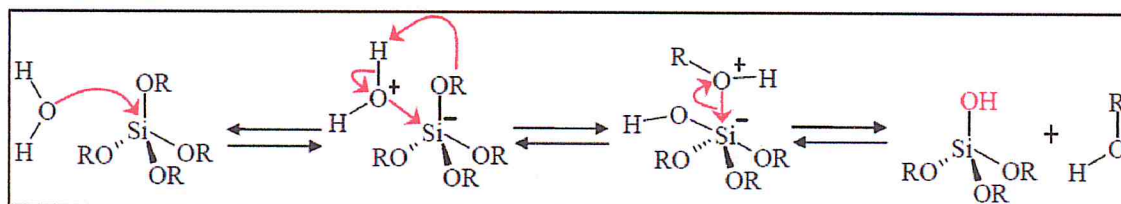


Figure 1.5: Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé « sol-gel ».

Dans un deuxième temps, lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, l'étape de condensation, induite par des réactions de substitution nucléophile *via* les ligands hydroxyles néoformés, permet la croissance du réseau inorganique. Dès lors, dans le cas des alcoxydes de silicium hydrolysés, deux mécanismes différents, générant la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si), peuvent intervenir. La première réaction, l'alcoxolation, met en jeu deux alcoxydes dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (Figure I.6). Ce mécanisme est ainsi semblable à celui d'une hydrolyse. Au contraire, le second mécanisme, l'oxolation, fait intervenir deux alcoxydes préalablement hydrolysés. Par conséquent, le mécanisme induit est sensiblement équivalent à celui présenté pour l'alcoxolation (Figure I.6). Le groupe partant, initialement un alcool, est dans ce cas une molécule d'eau. Le mécanisme d'oxolation est ainsi fortement favorisé dans un milieu réactionnel au sein duquel le rapport molaire H_2O/Si , noté généralement r , est supérieur à deux.

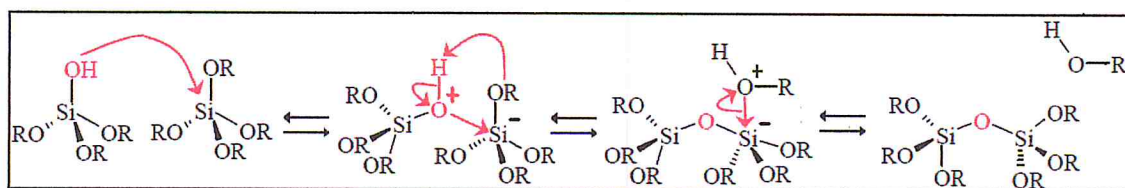


Figure I.6: Représentation schématique du mécanisme de condensation par alcoxolation entre un alcoxyde de silicium partiellement hydrolysé, du type $Si(OR)_3OH$, et un alcoxyde non-hydrolysé, $Si(OR)_4$. Le mécanisme de condensation par oxolation est alors sensiblement équivalent.

I.3.2. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

En 1992 les chercheurs de chez Mobil ont découvert ce mécanisme et a été appliqué à la Silice [7]

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel (Figure I.7).

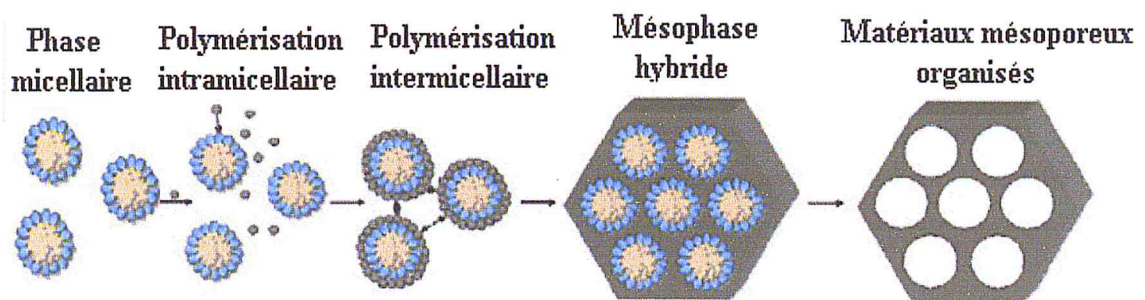


Figure I.7: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [21].

La polymérisation intramicellaire est la première étape de ce mécanisme c'est une interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles.

La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride.

Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

I.3.3. Mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S (Figure I.8). Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard pour d'autres synthèses.

Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 [24] pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

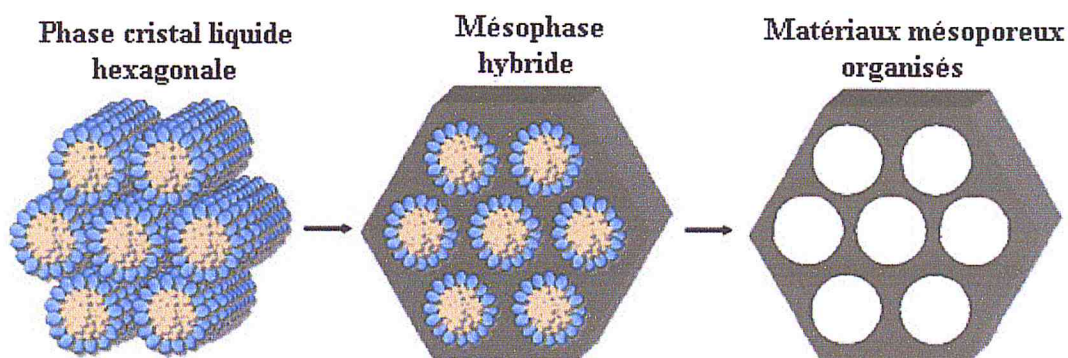


Figure I.8: Mécanisme transcriptif LCT [21]

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée.

Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM.

Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande.

Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

I.4. Interactions tensioactif précurseur

L'obtention de solides mésostructurés nécessite donc des interactions s'établissant entre la tête polaire du tensioactif (S) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse où peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés.

La nature des interactions peut prendre les formes suivantes :

◆ **Electrostatique** [25]

Soit le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées S^+T^- ou S^-T^+ . Soit de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion (X^- ou M^+) : S^+XT^+ ou S^-MT^- .

Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion : $(S^0H^+)(XT^+)$.

◆ **Liaisons hydrogène** [24]

Le tensioactif non ionique et le précurseur inorganique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé, interagissent grâce à une liaison hydrogène : S^0T^0 .

Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde : N^0T^0

◆ **Liaisons covalentes** [26]

Le précurseur inorganique contient une chaîne alkyle hydrophobe s'apparentant à celle d'un tensioactif. Le précurseur joue ainsi le rôle du tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

La figure I.9 représente les différentes interactions :

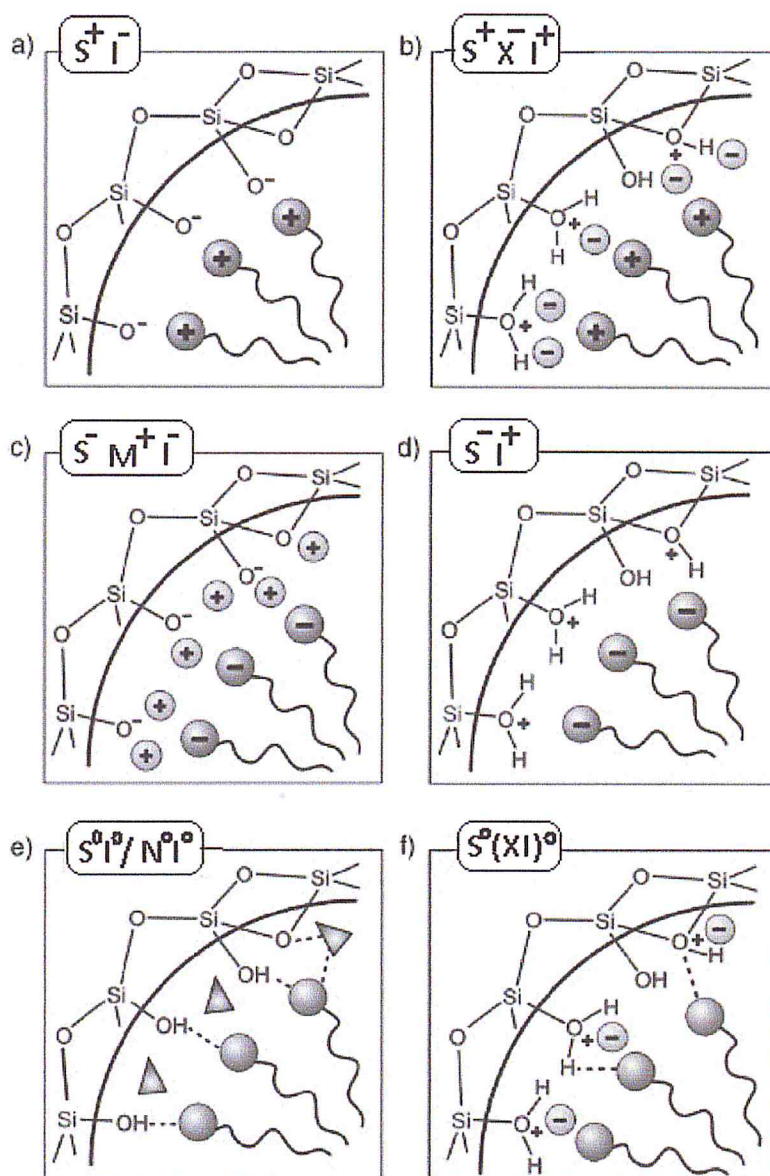


Figure I.9: Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre [27].

I.5. Matériaux mésoporeux organisés de type CMI-1

La silice mésoporeuse CMI-1 a été signalée par le groupe Su [28]. Et synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM), le tensioactif non ionique Brij 56 décaoxyéthylène cétyl éther $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ ou $[\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}]$, est adopté comme modèle. CMI est l'abréviation de Chimie des Matériaux Inorganiques, le nom français de the inorganic materials lab.

Ce matériau possède un arrangement de pores 2D hexagonal (P6mm), des murs poreux épais de l'ordre de 2.3 nm, des tailles de pores ajustables de 2.6 nm environ et une surface spécifique proche de 1000 m²/g. La taille des pores dépend des conditions de synthèse.

◆ **Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux CMI-1**

• ***Influence du rapport surfactant/source inorganique***

Des études [29], ont montré que la quantité relative de précurseur silicique ajoutée à une solution micellaire diluée de tensioactif non-ionique joue un rôle-clef dans le contrôle des caractéristiques des matériaux finaux. En particulier, une quantité élevée de silice mène à des matériaux possédant une structure hexagonale de canaux très bien résolue accompagnée de morphologies que nous qualifierons d'« exotiques ». D'une manière globale, la synthèse de matériaux mésoporeux hautement structurés hexagonalement se fera avec des rapports molaires surfactant / source inorganique inférieurs à 1,5.

• ***Influence du pH du milieu réactionnel***

Le pH joue un rôle important au niveau de l'hydrolyse et de la condensation de la source de silice mais également au niveau du surfactant.

Le pH de la solution micellaire a un effet important sur la formation des particules des matrices CMI-1. En effet, le point isoélectrique de la silice est de 2,2. De ce fait, à une valeur de pH de 7, la silice est chargée négativement induisant des répulsions électrostatiques lors de la condensation rapide et menant à des morphologies de faibles tailles. Tandis que pour une valeur pH de 2, la silice est neutre permettant ainsi le développement de particules plus grandes. Pour les valeurs de pH inférieures à 2, la condensation lente et les répulsions mènent à la formation de morphologie en forme de chenille.

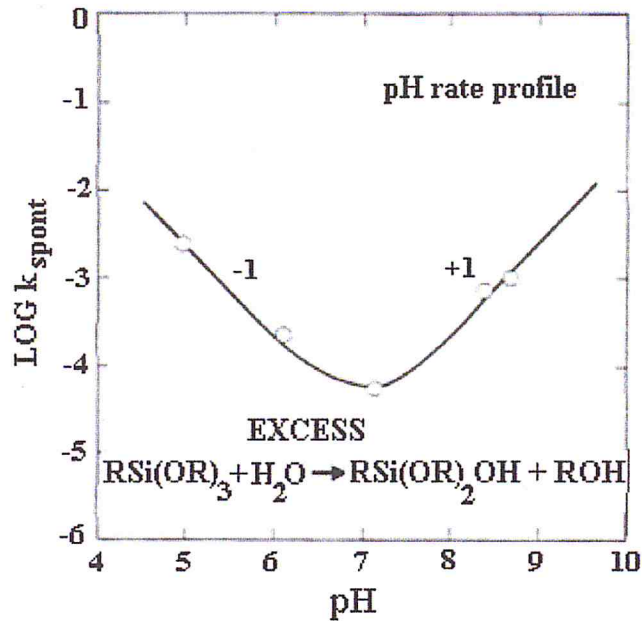


Figure I.10: Variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction du pH [30].

En effet, comme le montre la figure I.10 la réaction d'hydrolyse peut être catalysée à pH acide ou à pH basique tandis qu'un pH neutre mène à des vitesses d'hydrolyse plus lentes. En conditions acide le groupement alkoxyde de la source de silice est protonné rendant l'atome de silice électro-déficient. Il devient de ce fait plus électrophile et donc plus susceptible d'être attaqué par l'eau. En conditions basiques, la molécule d'eau est dissociée en anion hydroxyle qui va attaquer l'atome de silicium. A pH neutre cette catalyse n'ayant pas lieu, le mécanisme d'hydrolyse est plus lent.

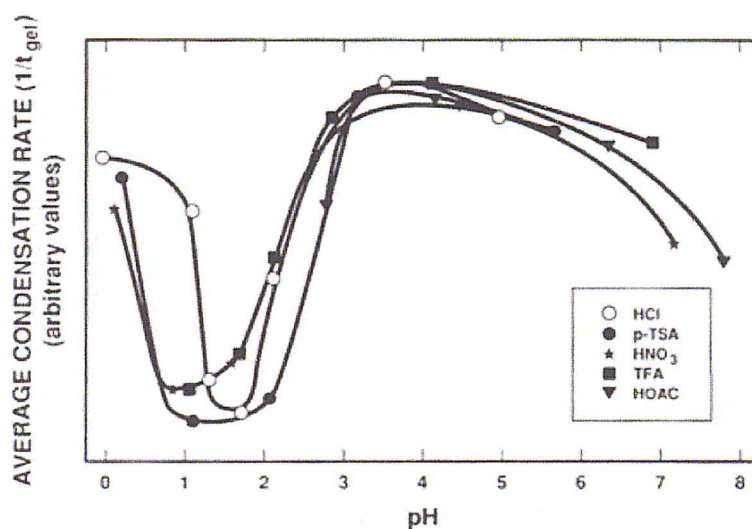


Figure I.11: Variation du taux de condensation d'une source d'alkoxysilane en fonction du pH [30].

Au niveau de la condensation des espèces hydrolysées, le graphique de la figure I.11 nous indique une vitesse relativement faible en conditions acide tandis que la réaction sera beaucoup plus rapide en milieu neutre et basique.

I.6. Matériaux mésoporeux organisés de type SBA-15

En 1998 [13], un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15), en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres commercialisés sous le nom de Pluronic P-123 poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ ou $(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$ en milieu fortement acide. Synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM).

Ce matériau possède un arrangement de pores 2D hexagonal ($P6mm$), des murs poreux épais (entre 3 et 7 nm) et des tailles de pores ajustables de 4 à 15 nm environ. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. La taille des pores dépend des conditions de synthèse.

◆ Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15

• Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic)

K. Flodstrom et al. [31] ont étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux obtenus en faisant varier la longueur des chaînes $(\text{PO})_y$: (poly-oxyde de propylène) et $(\text{EO})_x$: (poly-oxyde d'éthylène). Les données concernant le pluronic P123 avec PO (70 unités) et EO (20 unités), ont obtenu une structure hexagonale (SBA-15).

Il a été également montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée.

Les auteurs de l'étude précédente concluent que la longueur du bloc hydrophile EO détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15. La longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores.

- *Influence de la concentration du tribloc copolymère*

L'équipe de Choi. [32] a montré l'influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{P123}$ sur les propriétés texturales du matériau SBA-15 ; la taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

- *Influence de la source de la silice*

Différentes sources de silice ont été utilisées, parmi elles, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), Stucky et al. [14] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

- *Influence du pH du milieu réactionnel*

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au dessous du point isoélectrique de la silice. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées [13] : HBr , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. En milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

D. Choi et al. [32] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé, le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure. Les résultats de cette étude ont montré que pour un accroissement du pH jusqu'à la valeur de $\text{pH}=4.54$, la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude ont expliqué la taille très importante des pores ($d=200\text{\AA}$) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

A pH supérieur à 7, la condensation des silicates est plus rapide que leur hydrolyse ce qui fait que les silicates contiennent encore des groupes éthyle conséquence d'une

hydrolyse incomplète. Les groupes éthyle résiduels conduisent à des interactions plus faibles entre les silicates et les blocs hydrophiles du copolymère conduisant ainsi à des structures désordonnées. Ces structures étant moins denses que les structures ordonnées, les précurseurs silicates qui n'ont pas réagi peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe entraînant un accroissement de la taille des pores.

- *Influence de la température*

Zhao et al. [13] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils obtiennent une silice amorphe.

Galarneau et al [33], par l'emploi du tribloc copolymère P123, a montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15; l'accroissement de la température de synthèse, entre 35°C et 130°C, entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C (Figure I.12).

Lorsque la température augmente, l'hydrophylité du bloc poly oxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [33]; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores.

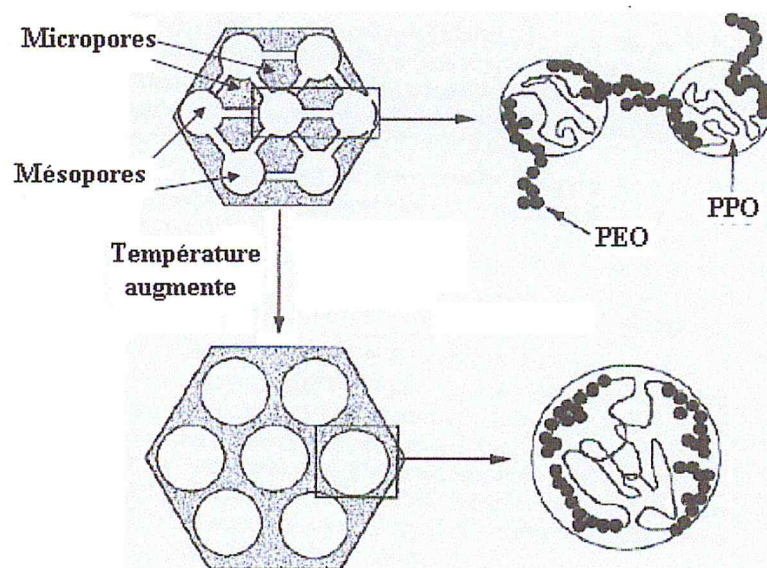


Figure I.12: Représentation schématique de la structure de la SBA-15 [33].

Chapitre 2

Phénomène d'adsorption

II. Phénomène d'adsorption

II.1. Généralité

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les effluents liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [34]. 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. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

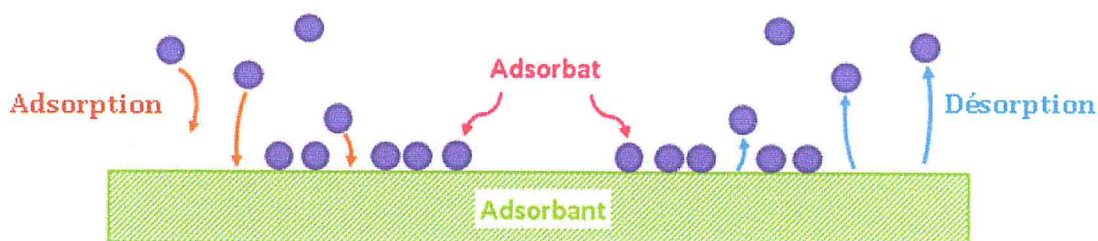


Figure II.1: phénomène d'adsorption

◆ Adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène qui se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches). L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol [34].

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. Il peut s'agir [35]:

- ✓ d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées
- ✓ d'interaction entre dipôles
- ✓ d'interaction de type Van Der Waals
- ✓ des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

◆ Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières sont accumulées sur une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur).

Elle est due à une liaison chimique forte de type covalente ou ionique entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [34,35].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

II.2. Description du mécanisme d'adsorption

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 [36].

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.

La figure II.2 représente le mécanisme d'adsorption.

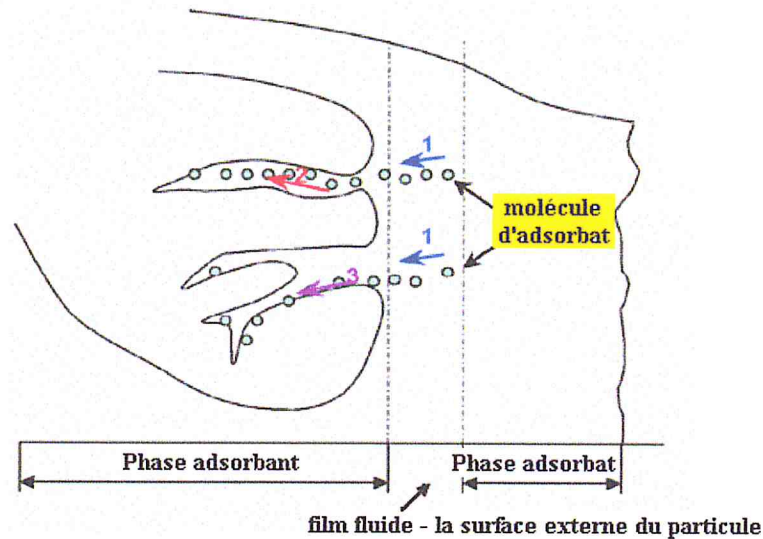


Figure II.2: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

II.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption/désorption fournissent des informations sur l'affinité d'adsorption à basse pression et la capacité d'adsorption à pression élevée (interactions adsorbant/adsorbat et adsorbat/adsorbat). Elles fournissent des informations sur la nature du matériau (solide poreux ou non, volume poreux, taille des pores...).

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide $Q_e = f(C_e)$.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Avec :

- Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g)
- C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l)
- C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l)
- V : volume de la solution (l).
- m : masse de l'adsorbant (g).

II.4. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Selon Giles et coll. [37] on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.4 présente cette classification.

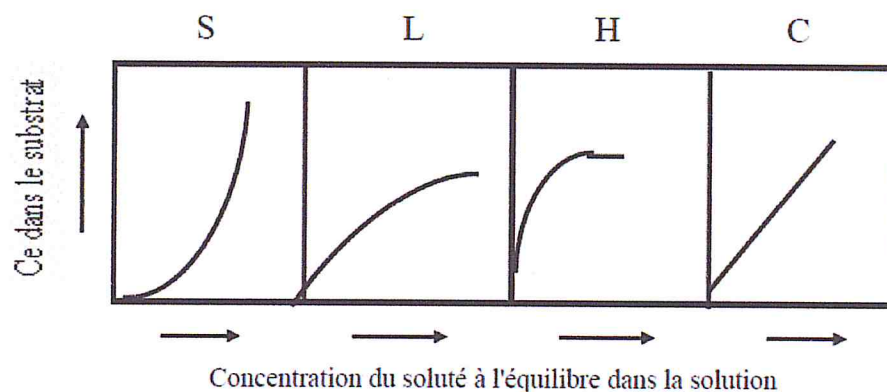


Figure II.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll. [37].

◆ Courbes du type L

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus, le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus, l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

◆ Courbes du type S

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

◆ Courbes de type H ou courbe de haute affinité :

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

◆ Courbes du type C

Partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

◆ Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir [38] permet de rendre compte de l'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant.

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- ✓ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = (Q_m \times K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

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

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = [(1/Q_m \times K_L) \cdot 1/C_e + (1/Q_m)]$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/Q_m \times K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K_L .

◆ Isotherme de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

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

K_F: constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e$$

En traçant Log Q_e en fonction de Log C_e, on obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine Log K_F

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de 1/n, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant; ainsi on distingue :

- ✓ 1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C
- ✓ 1/n > 1 l'isotherme concave de type S
- ✓ 1/n < 1 l'isotherme convexe de type L
- ✓ 1/n << 1 l'isotherme de type H

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [39].

◆ Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes

conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ; Cette linéarité [40] peut être due à :

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

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

$$\theta = Q_e / Q_m = RT \ln (K_T \cdot C_e) / \Delta Q$$

Avec :

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

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

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

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

ΔQ : représente la variation d'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$)

K_T : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \cdot \ln C_e + [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \ln K_T$$

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

◆ Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [41]:

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

Avec :

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$

Q_e : la quantité d'ions métalliques adsorbés par poids spécifique (mg/g)

Q_m : la capacité d'adsorption (mg/g)

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/l)

β : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($mol^2 \cdot kJ^{-2}$)

R : la constante universelle de gaz ($kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T : température (K)

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2$$

β est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de β en employant équation suivante :

$$E = 1/\sqrt{2\beta}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [42].

- ✓ $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ✓ E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- ✓ $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intraparticule.

◆ Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendant les uns des autres [43].

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

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K \times (C/C_0)}{(1 - C/C_0) \times [1 - (K - 1) \times C/C_0]}$$

Avec :

Q : représente la quantité adsorbée.

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

C : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre et

C_0 : concentration initiale du soluté.

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

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

◆ Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

◆ Facteurs caractérisant l'adsorbat

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

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

◆ Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

✓ 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.

✓ Structure de l'adsorbant

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

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

✓ 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 [44].

II.7. Métaux lourds et environnement

Les éléments à l'état de traces, appelés abusivement métaux lourds, comprennent non seulement les métaux présents à l'état de trace (cadmium, cuivre, mercure, plomb, etc.), mais aussi des éléments non-métalliques, comme l'arsenic, le fluor... La plupart d'entre eux, les oligo-éléments, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du titane (Ti), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du **cobalt (Co)**. Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme.

II.7.1. Définition du terme « métaux lourds » et classification

L'expression de « métal lourd » désigne pour des chimistes, des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5 g.cm^{-3} .

Les métaux et les métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. La plupart

des sources de métaux dans l'environnement (sols, eaux...) sont liées aux activités anthropiques (agricoles, industrie, sites miniers...).

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Il se combine aisément avec d'autres éléments pour former des alliages dans l'industrie.

On peut les retrouver sous formes ioniques, inorganiques ou encore organiques avec des toxicités variables selon l'élément et son état.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, les métaux et dans certains cas les métalloïdes (qui possèdent certaines caractéristiques métalliques ou non, comme la conductivité électrique pour l'arsenic).

Ces métaux lourds sont répertoriés dans le tableau (Tableau II.1).

Tableau II.1: Tableau périodique des éléments soulignant les différents métaux toxiques et les éléments toxiques pour l'homme et l'environnement sont entourés (métalloïdes)

1 IA Métaux alcalino-terreux

2 IIA

13 IIIa 14 IVa 15 Va 16 VIa 17 VIIa 18 VIIIa Gaz rares

Métaux et métalloïdes toxique pour l'homme

Métaux de transition

1 H	2 He											13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	18 Ne								
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
87 Fr	88 Ra	89 Ac#	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu															
		*Lanthanides										58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
		#Actinides										90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Métaux alcalins

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles « En traces » (de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$).

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « Eléments Traces Métalliques » (ETM)

La toxicité de ces ETM varie selon la forme (spéciation) et l'exposition (chroniques, aiguës) de l'élément rencontré.

II.7.2. Espèce étudiée le cobalt(II)

Le cobalt est une substance terreuse naturellement présente à l'état de trace dans le sol, les plantes et les aliments.

Le cobalt est également un oligo-élément de masse molaire $M = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$. Les valences fondamentales du cobalt sont 2 et 3. C'est un métal blanc-bleuâtre, Il est présent sous des formes variées telles que des composés minéraux et dérivés organiques [45].

◆ Utilisations [46,47]

Le cobalt et ses composés minéraux ont diverses applications industrielles :

- ✓ Fabrication de nombreux alliages (aéronautique, électrique, aimants, prothèse...)
- ✓ Pigments dans l'industrie du verre et des céramiques
- ✓ Emaillage du fer et de l'acier
- ✓ Galvanoplastie
- ✓ Siccatifs et pigments dans l'industrie des peintures et vernis
- ✓ Catalyseurs
- ✓ Fertilisants, additifs alimentaires pour animaux

◆ Exposition et toxicité

La pénétration de cet élément dans l'organisme se fait essentiellement par les voies respiratoires.

La distribution de ce métal se fait principalement par le tissu adipeux mais aussi par le foie, les reins et le cœur. Ce qui n'est pas accumulé est éliminé par voie urinaire (à 85%)

La Valeur Moyenne d'Exposition (VME) des poussières et des sels de cobalt est de $0,05 \text{ mg/m}^3$ en métal. Cette VME est établie sur la base d'une durée d'exposition de

8 heures (exprimée soit en ppm soit en mg.m^{-3}). La concentration urinaire du cobalt (II) est d'environ $3 \mu\text{g.l}^{-1}$, soit 5.10^{-8}M . [48]

Il existe peu de données concernant les effets sur l'homme des expositions au cobalt en dehors de l'industrie des métaux durs :

- ✓ Le cobalt, ainsi que ses différents sels et oxydes, est sensibilisant et peut produire une dermatite allergique
- ✓ Les intoxications aiguës peuvent donner un syndrome irritatif des voies respiratoires
- ✓ Des études de cas ont rapporté des effets cardiaques, à type de cardiomyopathie, chez les buveurs de bière contenant du cobalt
- ✓ De rares cas d'effets sur la glande thyroïde ont été décrits.

Chapitre 3

Protocole expérimental

III.1. Synthèse des silices mésostructurées

L'objectif de cette partie est de décrire en détail les synthèses des différents matériaux

III.1.1. Protocole de synthèse des matrices mésoporeuses de type CMI-1

Le protocole de synthèse du matériau CMI-1 conventionnel implique la préparation d'une solution micellaire de surfactant décaoxyéthylène cétyléther ($C_{16}(EO)_{10}$ ou $C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{10}H$) 10% en poids dans 60 ml d'eau bidistillée à 70°C pendant 3h sous agitation 300 tours par minute. La valeur du pH du mélange est ajustée à 2 par l'ajout de H_2SO_4 [15].

Ensuite, le tetraméthoxysilane (TMOS), la source de silice, est ajouté goutte à goutte à la solution. Le rapport molaire surfactant / silice est fixé à 0,50, valeur permettant la formation d'une structure hexagonale tout en garantissant un volume de poudre finale appréciable. Après 1h, le gel obtenu est versé dans une gaine en téflon laquelle est scellée dans un autoclave pour y subir un traitement thermique de 1 jour à 80°C dans des conditions statiques. Ce traitement sous autoclave garantit l'homogénéité de la température et de la pression du mélange.

Le gel obtenu après traitement sera ensuite filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché. La synthèse se termine par la calcination du matériau obtenu à 550°C avec une montée de 2°C/min, suivi d'un palier pendant 6 heures à la température finale.

Le protocole de synthèse de base mis en œuvre est schématisé à la figure III.1:

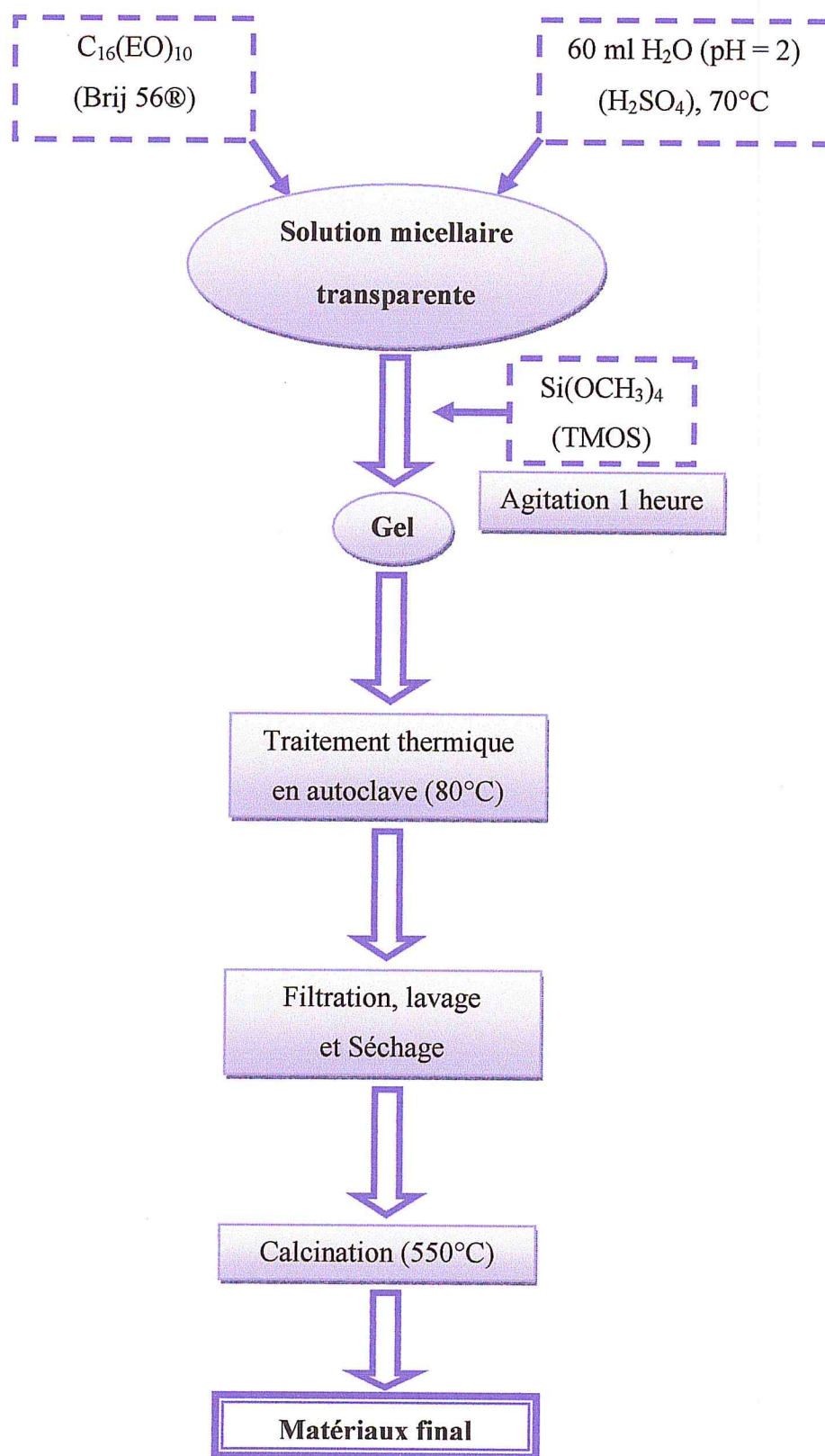


Figure III.1: Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés CMI-1 à l'aide d'un tensioactif non-ionique

III.1.2. Protocole de synthèse des matrices mésoporeuses de type SBA-15

La synthèse des matériaux SBA-15 utilisés pour ce travail s'est déroulée selon le protocole décrit par Zhao et ses collaborateurs [14]:

Cette synthèse est décrite comme suit : 4,0 g de pluronic P123 (polyoxyéthylène-polyoxypropylène-polyoxyéthylène) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ sont dissous dans un mélange de 130 ml d' H_2O bidistillée et de 20 ml d' HCl 37%. Ce mélange est porté à 40°C et est agité. Lorsque tout le surfactant est dissout (après environ 3 heures), 8,5 g de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés goutte à goutte.

Une fois la source de silice ajoutée, la solution est maintenue à 40°C sous agitation constante pendant 24 heures. Le gel obtenu est soumis à un traitement thermique à 100°C pendant 24 heures.

Le gel obtenu est ensuite filtré, lavé avec l'eau distillée, puis séché. La synthèse se termine par la calcination du matériau obtenu à 550°C avec une montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, suivi d'un palier pendant 6 heures à la température finale.

Le protocole de synthèse de base mis en œuvre est schématisé à la figure III.2

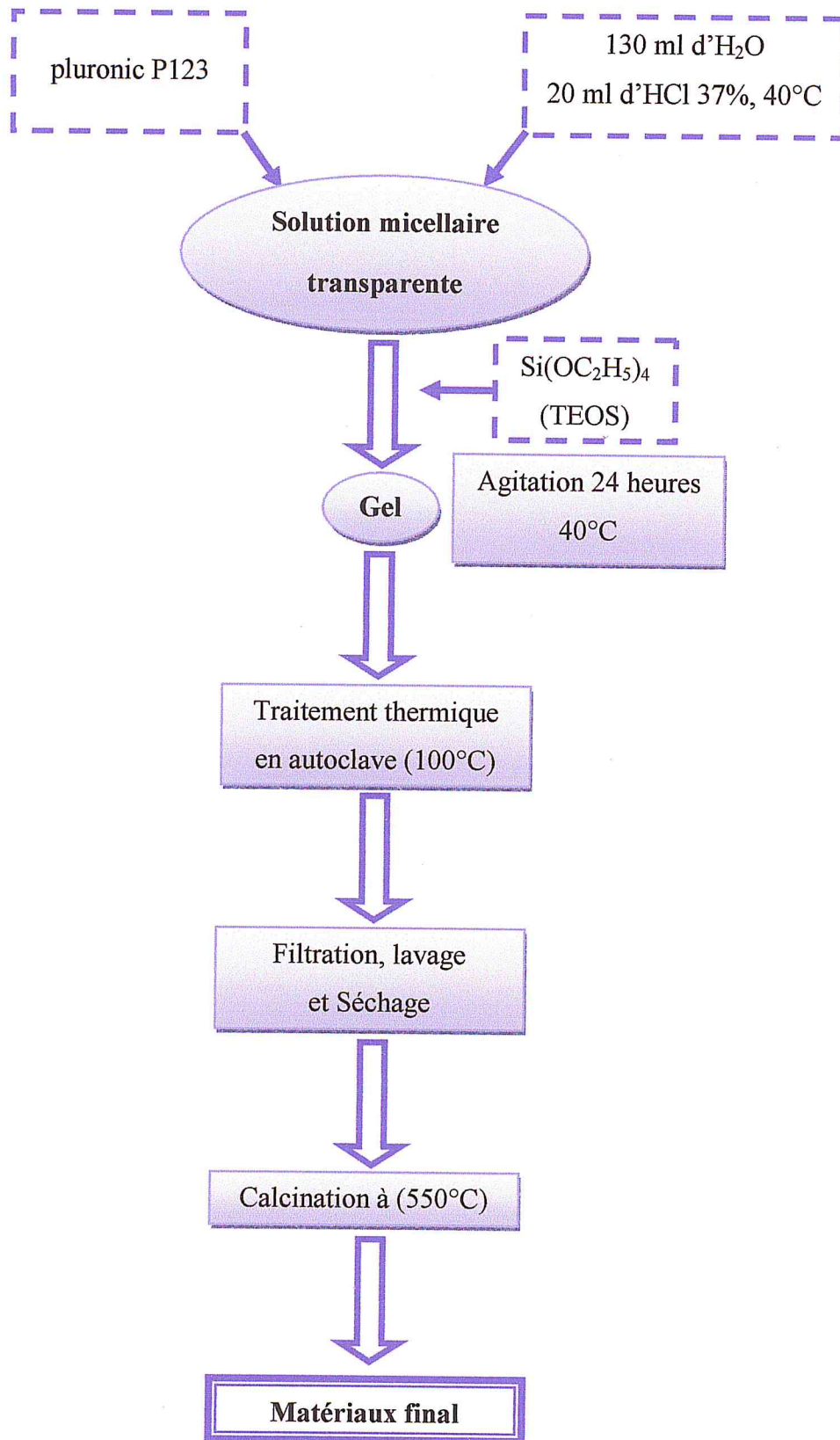


Figure III.2: Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés SBA-15 à l'aide d'un tensioactif non-ionique.

III.2. Elimination du cobalt par adsorption

L'objectif de cette partie est de décrire en détail l'adsorption du cobalt(II) sur deux types de matériaux mésostructurés CMI-1 et SBA-15 en étudiant différents paramètres tel que la cinétique d'adsorption, la température, le rapport adsorbant/adsorbat, la force ionique, l'isotherme d'adsorption et les modélisations d'adsorption.

Les mêmes conditions de manipulations sont appliquées pour les deux types de matériaux synthétisés CMI-1 et SBA-15

III.2.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant R (%) = $f(t)$ calculé à partir de la formule suivante :

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

Avec :

R : rendement d'adsorption

C₀ : concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

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

La solution aqueuse contenant les ions Co^{2+} à une concentration de 30 mg/l est préparée par dissolution d'un sel de nitrate de cobalt(II) $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$.

Dans une série de flacons sombres placés dans un agitateur secoueur linéaire, on introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml de la solution aqueuse de Co^{2+} à un pH 6,4. La température est maintenue constante à 22°C et le mélange est agité à 250 tr/min.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps puis filtrés sur un papier filtre type HA (0,45µm) et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

III.2.2. Effet de la force ionique

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent à des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus de rétention du cobalt sur les deux types d'adsorbants en poudre. Nous avons considérés que les ions Na^+ et Cl^- sont à la place de tous les ions compétiteurs.

L'étude de la force ionique permet de suivre la variation du rendement d'adsorption en présence d'ions compétiteurs.

Dans le même dispositif expérimental, on introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml de la solution aqueuse de Co^{2+} et en ajoutant le Chlorure de sodium NaCl à des concentrations différentes de (0 à 10^{-2} mol/l) à un pH 6,4. La température est maintenue constante à 22°C et le mélange est agité à 250 tr/min.

Les prélèvements sont effectués après 60 min au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint, puis filtrés sur un papier filtre type HA ($0.45\mu\text{m}$) et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

III.2.3. Effet de rapport adsorbant/adsorbat

L'étude de rapport adsorbant/adsorbat a été effectuée en utilisant différentes masses d'adsorbant variant de 0 à 100 mg et en fixant tous les autres paramètres :

- ✓ une masse d'adsorbant de 20 mg
- ✓ 10 ml de la solution aqueuse de Co^{2+}
- ✓ un pH égal à 6,4
- ✓ une température de 22°C
- ✓ une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

III.2.4. Isotherme d'adsorption

De même, des masses d'adsorbant, variant de 0 à 100 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume de solution de cobalt de concentration constante, dans des flacons sombres. Ces derniers sont soumis aux mêmes conditions de pH, de

température, d'agitation et de filtration que les cinétiques, pendant un temps de contact de 60 min, au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint.

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous avons traité les résultats d'adsorption à l'aide des modèles suivant : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R).

En effet, chaque équilibre d'adsorption peut être exprimé par une équation dont les formes mathématiques ont été discutées dans le chapitre II.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous regroupons les différents résultats de caractérisation des matrices préparées obtenus essentiellement par FTIR, DRX et BET ainsi que ceux relatifs à leurs utilisations dans l'adsorption (cinétiques et isothermes).

IV.1. Résultats de caractérisation des matériaux synthésés

IV.1.1. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge IR

Les matériaux synthésés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} , et ont été enregistrés dans les conditions ambiantes de pression et de température. Les figures IV.1 et IV.2 représentent respectivement les spectres IR du matériau CMI-1 avant et après calcination et du matériau SBA-15 calciné.

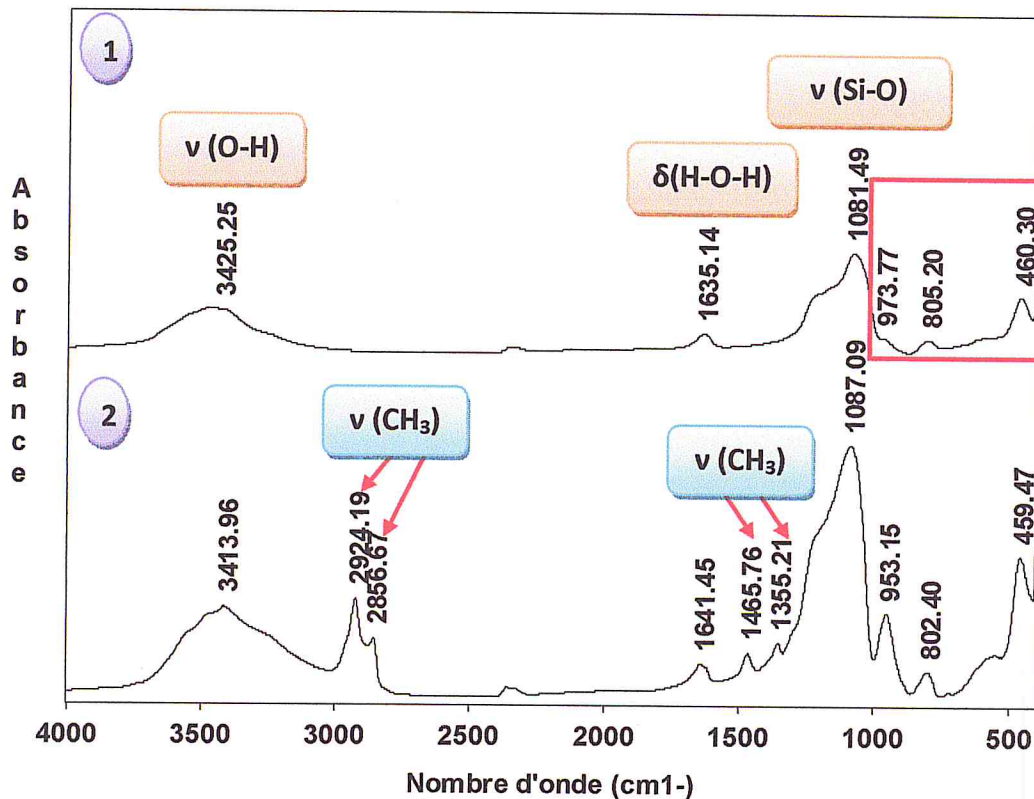


Figure IV.1: Spectre IR du matériau CMI-1.

1: CMI-1 calciné, 2: CMI-1 non calciné

Il nous a semblé intéressant d'agrandir la zone 400 à 1000 cm^{-1} afin de mieux identifier les pics

Agrandissement

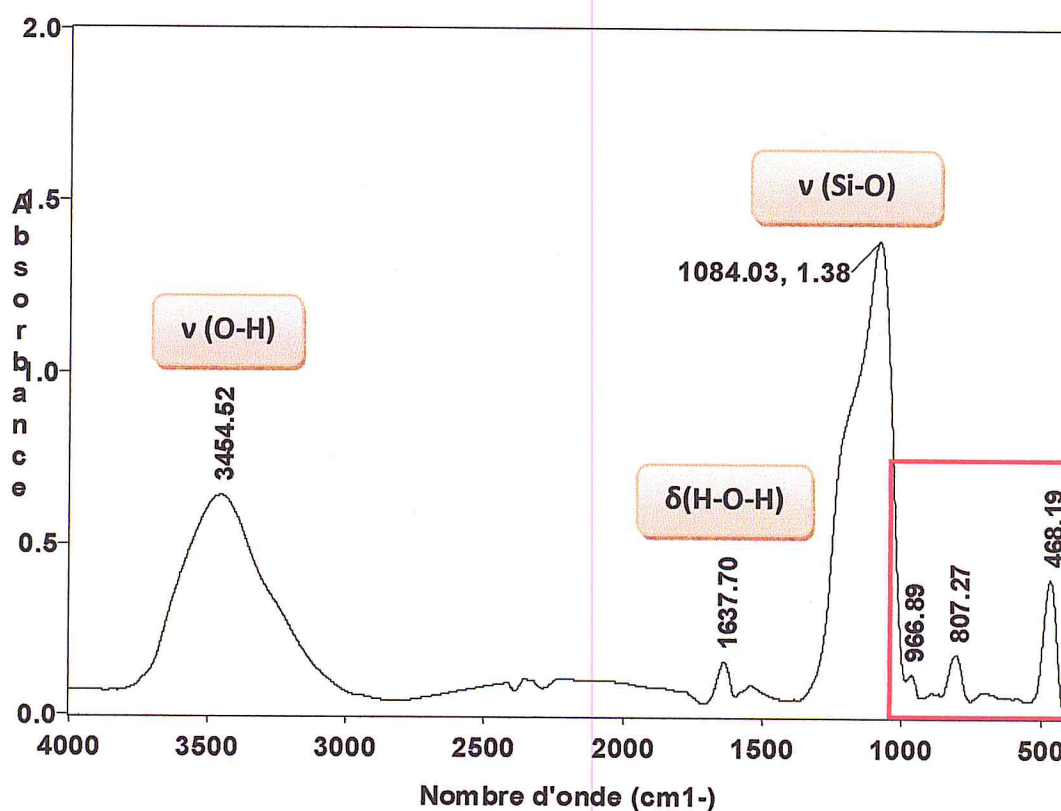
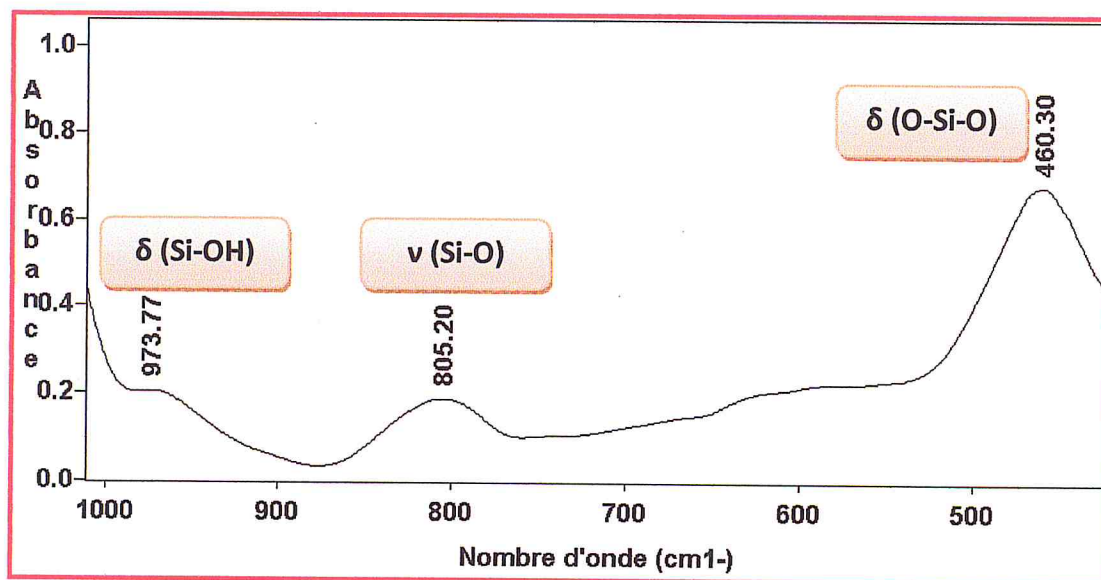
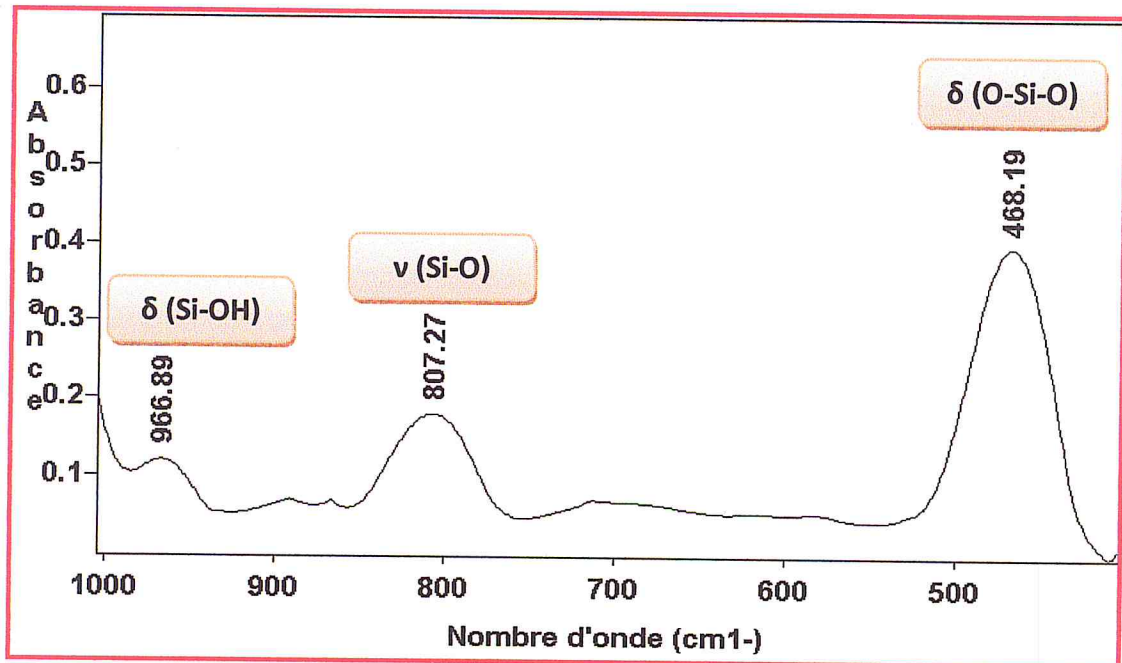


Figure IV.2: Spectre IR du matériau SBA-15.

Il nous a semblé intéressant d'agrandir la zone 400 à 1000 cm⁻¹ pour mieux identifier les différents pics.

Agrandissement



Le spectre du CMI-1 non calciné montre des bandes de vibration supplémentaires dues à la présence de l'agent structurant, le décaoxyéthylène cétyl éther C₁₆(EO)₁₀. Les bandes caractéristiques de ce dernier sont localisées à 1355, 1465, 2856 et 2924 cm⁻¹ (Figure IV.1), attribuées aux vibrations de déformation des groupes méthyle -CH₃ vers 1355 cm⁻¹, vibrations de déformation des groupes méthylène -CH₂ vers 1465 cm⁻¹ et des vibrations d'élongations symétriques et assymétriques des C-H aliphatique à 2856 et 2924 cm⁻¹.

Il faut noter que pour la matrice CMI-1, il est observé un léger déplacement des bandes caractéristiques (Figure IV.1) dû au changement de l'environnement des différentes espèces après calcination.

L'analyse des spectres infrarouges permet de classer les bandes des matériaux calcinés CMI-1 et SBA-15 selon plusieurs domaines correspondant à des vibrations (élongation (ν) et déformation (δ)). Le tableau IV.1 répertorie l'ensemble des positions des bandes observées. Les deux solides présentent des vibrations similaires

Tableau IV.1: Principaux nombres d'onde des matériaux CMI-1 et SBA-15.

Nombre d'onde / cm^{-1}	Vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1640	δ (H_2O) hors du plan
950 – 980	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4 Bande de déformation δ (Si-OH)
1081	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
802	ν (Si-O) symétriques des tétraèdres SiO_4
460	Bande de déformation δ (Si-O-Si)

IV.1.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X

La figure IV.3 représente les diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons CMI-1 et SBA15. Ils présentent un pic très intense ainsi que deux autres pics (mal définis pour la CMI-1). Les trois pics observés correspondent respectivement aux plans (100), (110) et (200) de diffraction de la structure hexagonale. Ces diffractogrammes des rayons X indiquent que ces deux matériaux sont très ordonnés et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

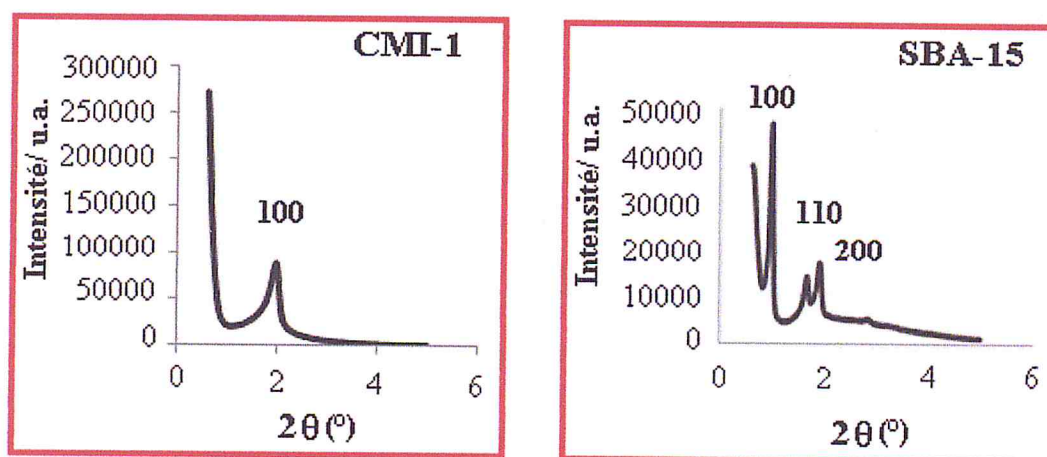


Figure IV.3: diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons CMI-1 et SBA15.

Pour le CMI-1 on remarque la présence d'un premier pic intense de diffraction aux environs de 1.94° et deux autres petits pics non visibles (3.2° et 3.8°). Le premier

pic représente la réflexion du plan (100) et le second celle des plans (110) et (200). Cela démontre donc la formation de réseaux poreux organisés (Figure IV.3).

Le diffractogramme, aux petits angles (figure IV.3) de 0,75 à 5°, de la silice SBA-15 montre un pic principal aux alentours de 2θ égale à 0,9 ° et deux plus petites placées autour de 2θ égale à 1,6 et 1,9 ° respectivement. Ils peuvent être indexés à compter des réflexions hkl (100), (110) et (200) associés à la symétrie P6mm hexagonale [49]. La régularité des canaux est bidimensionnelle, dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques, ce qui explique le fait que le troisième indice de Miller est toujours nul.

La figure IV.4 schématise une coupe perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques.

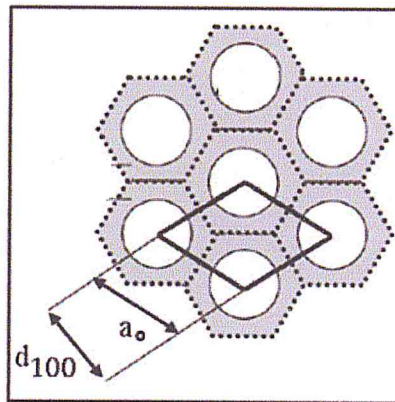


Figure IV.4: Schématisation de l'arrangement des pores [50].

Le paramètre de maille (a_0) de la structure, correspond à la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi de silice. Un calcul trigonométrique permet de déduire la distance de répétition donnée par le premier pic à partir de la relation :

$$a_0 = \frac{2d_{hkl}}{\sqrt{3}}$$

Sachant que d_{100} est déterminé par la relation de Bragg: $2d_{100} \sin\theta = n\lambda$

La détermination de la taille des pores par analyse d'adsorption/désorption d'azote permet par une simple soustraction de connaître l'épaisseur de la paroi du matériau, paramètre important dans la caractérisation du matériau car il a une influence importante sur sa stabilité. Des parois épaisses participent à une bonne stabilité du matériau.

IV.1.3. Porosimétrie par adsorption – désorption d’azote à 77 K (analyse BET)

Les isothermes d’adsorption – désorption d’azote à 77 K permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux hybrides, c’est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

Les matériaux montrent une isotherme de type IV dans la classification de l’IUPAC. La figure IV.5 présente une isotherme typique pour un matériau hybride de type CMI-1 et SBA-15.

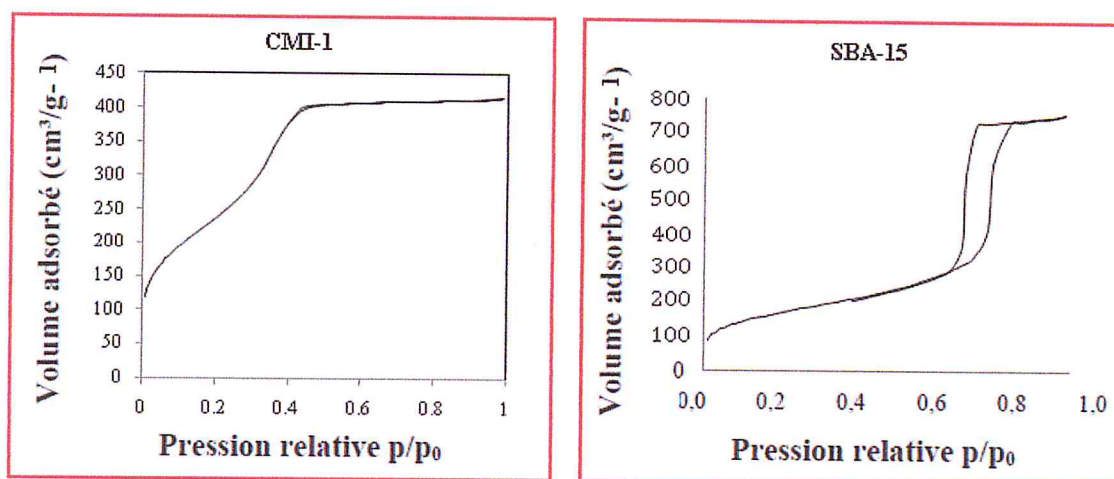


Figure IV.5: isotherme d’adsorption – désorption d’azote à 77 K pour un matériau silicique mésoporeux de type CMI-1 et SBA-15.

L’isotherme d’adsorption peut être analysée mathématiquement par différentes méthodes permettant d’obtenir les valeurs des propriétés texturales. L’équation de Brunauer Emmet et Teller (BET) donne accès aux valeurs de la surface spécifique. Tandis que la méthode de Barrett, Joyner & Halenda (BJH) [51] permet d’obtenir la taille de pores des matrices. Le tableau IV.2 reprend les différentes valeurs de surface spécifique et taille de pores obtenues.

Tableau IV.2: Propriétés texturales pour les solides mésoporeux

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre de pores (nm)
SBA-15	601	8,4
CMI-1	846	2,6

La surface spécifique de SBA-15 est de $601 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle est comparable à celle présentée dans la synthèse de Zhao et coll [15] qui était de $690 \text{ m}^2/\text{g}$, par contre la CMI-1 présente une surface spécifique élevée. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la synthèse de CMI-1 implique l'utilisation d'un tensioactif de taille inférieure que celle de P123 (agent tensioactif employé pour la synthèse de SBA-15), induisant une taille de pores plus faibles et donc une surface spécifiques plus élevée.

IV.2. Résultats d'adsorption du cobalt(II)

Les tests d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis du cobalt. Ils concernent, l'étude cinétique, l'effet du rapport adsorbant/adsorbat, l'effet de la force ionique et les isothermes d'adsorption.

IV.2.1. Cinétique d'adsorption

Pour l'étude cinétique de l'adsorption il est procédé de la manière suivante : une série de flacons sombres est placée dans un agitateur secoueur linéaire, où est introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml de la solution aqueuse de Co^{2+} à un pH 6,4. La température est maintenue constante à 22°C et le mélange est agité à 250 tr/min.

La cinétique d'adsorption, pour chaque adsorbant, est illustrée sur la figure IV.6 obtenu par le tracer du rendement d'adsorption en fonction du temps $R\% = f(t)$.

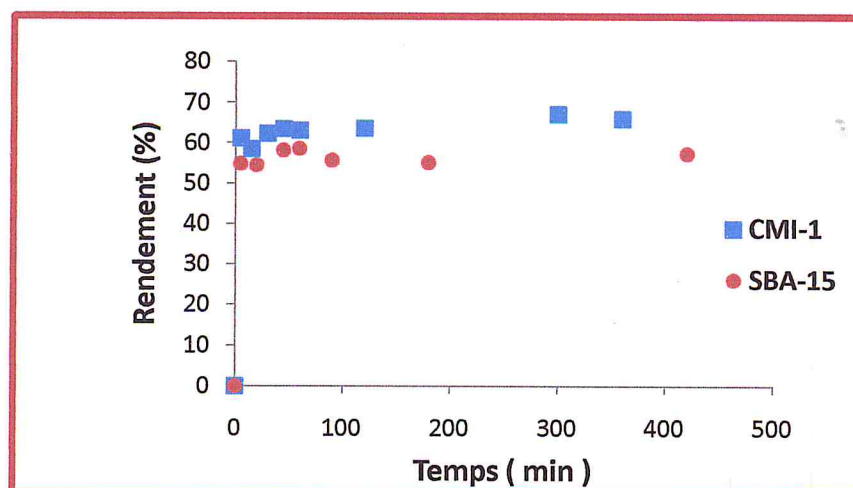


Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du cobalt sur la CMI-1 et SBA-15

$[\text{Co}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 22^\circ\text{C}$;
pH = 6,4 et 250 tours/min

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption, pour chaque adsorbant, est caractérisée par trois principales étapes suivantes :

- Adsorption importante et rapide pendant les premières 5 minutes correspondant à l'attachement rapide du cobalt sur la surface de l'adsorbant. (Transfert de masse externe)
- Adsorption très lente au delà des 5 minutes de contact due, peut être, à la diffusion intraparticulaire.
- Adsorption presque nulle montrant un état de pseudo-équilibre au-delà de 30 minutes de contact pour la CMI-1 et au-delà de 20 minutes de contact pour la SBA-15.

La vitesse élevée d'adsorption initiale peut être attribuée à l'existence de surface libre. Lorsque le taux de recouvrement augmente, le nombre de sites libres de surface disponibles à l'adsorption diminue, ce qui affaiblit la vitesse d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Les taux d'adsorption maximaux du cobalt(II) sont de l'ordre de 62,3% pour la CMI-1 et de l'ordre de 54,5% pour la SBA-15

Le taux de fixation du cobalt sur le matériau mésoporeux CMI-1 est plus important que celui du matériau SBA-15.

IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du cobalt

Pour bien décrire le processus d'adsorption du cobalt sur la CMI-1 et SBA-15, les deux modèles pseudo-second et diffusion intraparticulaire ont été appliqués :

◆ Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [52], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide.

Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dQ_t}{Q_t} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1})

t : temps (min)

◆ **Modèle de la diffusion intraparticulaire**

Le modèle de diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris [53]. Utilisé pour déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C$$

Avec :

K_i : constante de diffusion interparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

C : constante

$t^{1/2}$: le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)

IV.2.2.1. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre de CMI-1 et SBA-15

A partir de l'équation $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$ représentative de la forme linéaire de la cinétique de pseudo second ordre, la constante de vitesse k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e peuvent être calculées graphiquement en traçant t/Q_t en fonction de t .

La cinétique du pseudo-second ordre, pour chaque adsorbant CMI-1 et SBA-15, est respectivement illustrée sur les figures IV.7 et IV.8.

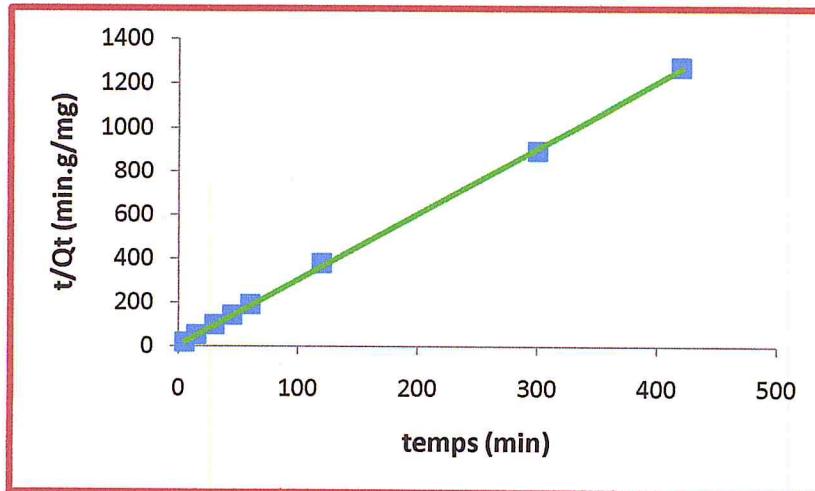


Figure IV.7: Cinétique du pseudo-second ordre du cobalt sur la CMI-1
[Co²⁺] = 30 mg/l ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; m_{adsorbant} = 20 mg ; T = 22 °C ;
pH = 6,4 et 250 tours/min

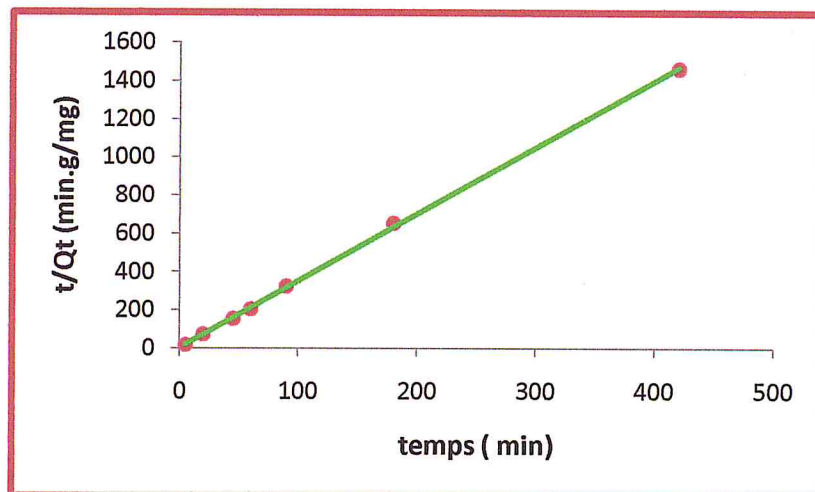


Figure IV.8: Cinétique du pseudo-second ordre du cobalt sur la SBA-15
[Co²⁺] = 30 mg/l ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; m_{adsorbant} = 20 mg ; T = 22 °C ;
pH = 6,4 et 250 tours/min

Les figures IV.7 et IV.8 montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante k_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e et le paramètre de corrélation R^2 pour les matériaux CMI-1 et SBA-15 sont montrées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt par la CMI-1 et la SBA-15.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
CMI-1	1,314	0,333	0,999
SBA-15	3,497	0,286	0,999

IV.2.2.2. Modèle de la diffusion intraparticulaire de CMI-1 et SBA-15

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes:

- 1- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro- et macropores.
- 4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

L'application de l'équation, $Q_t = K_1 t^{1/2} + C$ aux données expérimentales, en traçant Q_t en fonction de $t^{1/2}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les courbes (figure IV.7 et IV.8) présentent des multilinéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion des ions Co (II) vers la surface des CMI-1 et SBA-15 s'effectue en différentes étapes. Une étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. Une étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. Une autre étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté dans la solution devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion

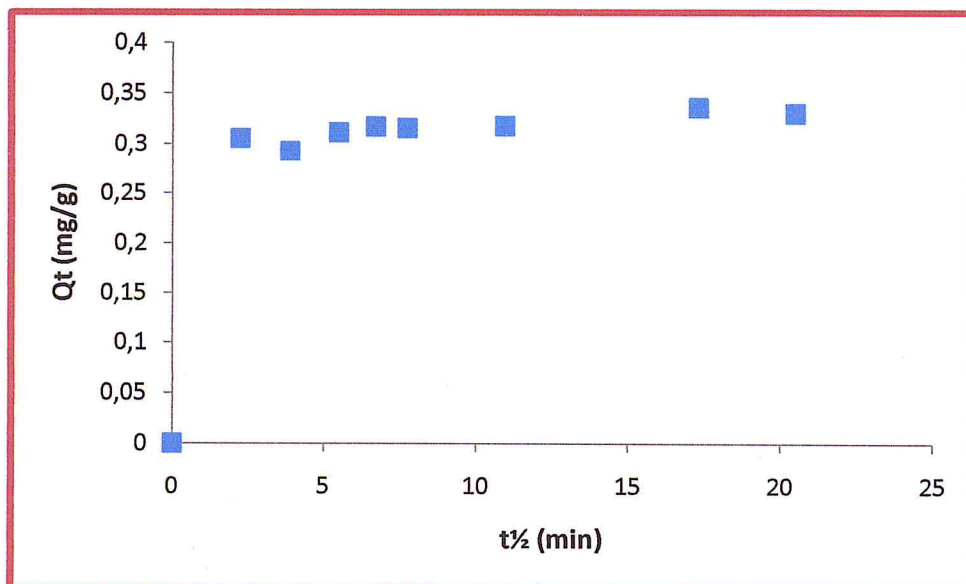


Figure IV.9 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt sur la CMI-1

$[Co^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 20 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6,4 et 250 tours/min

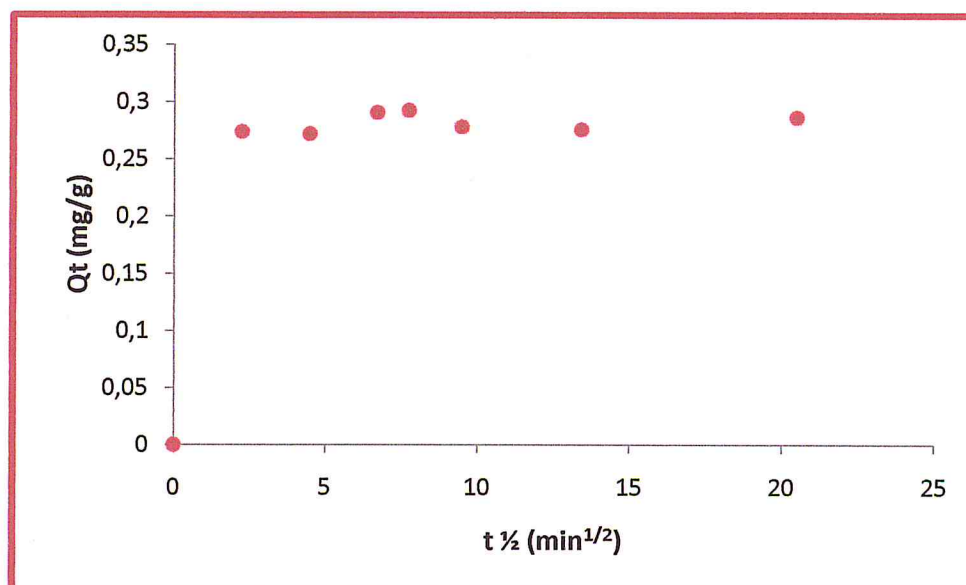


Figure IV.10 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt sur la SBA-15

$[Co^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 20 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6,4 et 250 tours/min

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau IV.4 ci-dessous:

Tableau IV.4: Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt par la CMI-1 et la SBA-15.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C	R^2
CMI-1	0,008	0,262	0,956
SBA-15	0,006	0,244	0,949

Les valeurs de C pour les matrices CMI-1 et SBA-15 sont comparable ce qui suggère que la diffusion externe s'effectue probablement de façon semblable pour les deux solides.

IV.2.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, la force ionique et la masse de l'adsorbant.

IV.2.3.1 Effet de la force ionique

La variation du rendement d'adsorption sur la CMI-1 et la SBA-15 en fonction de la force ionique avec un temps de contact de 1 heure, est illustrée sur la figure IV.11.

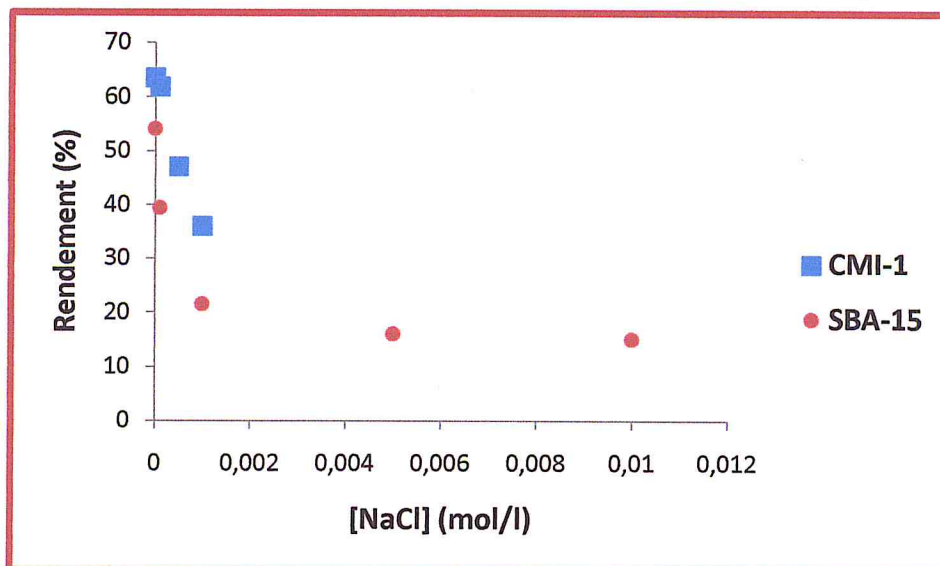


Figure IV.11: Effet de variation de la force ionique sur l'adsorption du cobalt(II) $[\text{Co}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,4$ et 250 tours/min

Nous observons une diminution de l'efficacité lorsque la concentration du chlorure de sodium (NaCl) introduit augmente. Pour une concentration de NaCl variant de 0 à 10^{-3} mol/l le taux d'adsorption diminue de 63,5 à 36 % pour le matériau CMI-1. Ce taux chute de 54,2 à 15,1 % pour la SBA-15 pour une concentration de NaCl allant de 0 à 10^{-1} mol/l

Les courbes montrent que la force ionique agit considérablement sur la rétention des ions métalliques Co^{2+} par les matériaux mésoporeux CMI-1 et SBA-15. Cela est dû à la coexistence de phénomène de compétition.

IV.2.3.2. Effet du rapport adsorbant/adsorbat

Sur la figure IV.12, nous avons représenté respectivement les variations du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat des matériaux CMI-1 et SBA-15 avec un temps de contact de 1 heure.

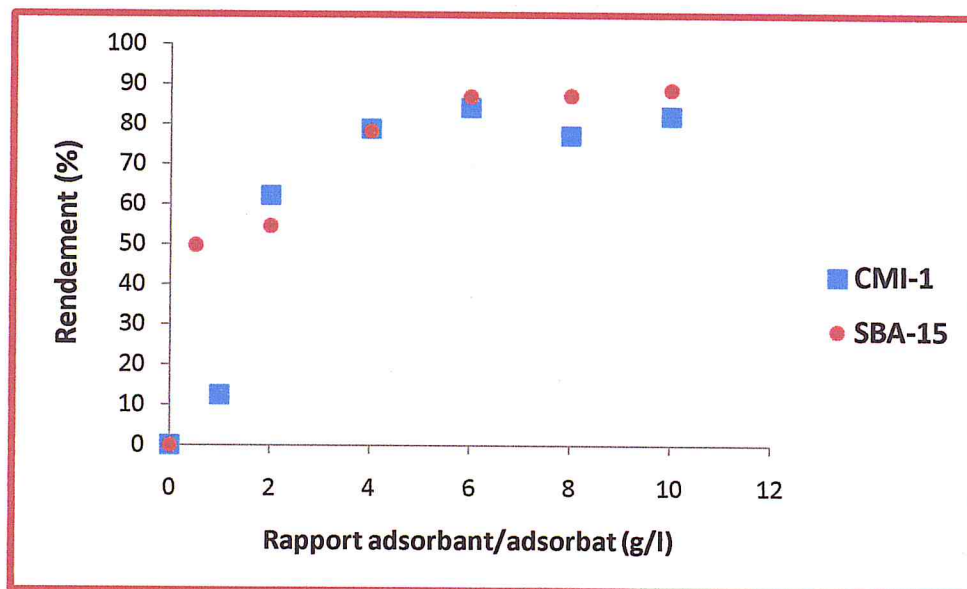


Figure IV.12: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat

$[\text{Co}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,4$;
250 tours/min et $m_{\text{adsorbant}} = (0 \text{ à } 100 \text{ mg})$

Nous observons une augmentation de l'efficacité d'adsorption du cobalt lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 60 mg du matériau mésoporeux CMI-1, le rendement maximal atteint 84,2%, et un rendement maximal de

87% pour une masse de 60 mg du matériau mésoporeux SBA-15. Qui correspondent à un rapport adsorbant/adsorbat = 6 g/l

L'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat influe positivement sur le rendement du processus d'adsorption, de par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

IV.2.4. Détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de cobalt adsorbé et la concentration à l'équilibre de ce métal. Les résultats sont illustrés sur les deux figures IV.13 et IV.14.

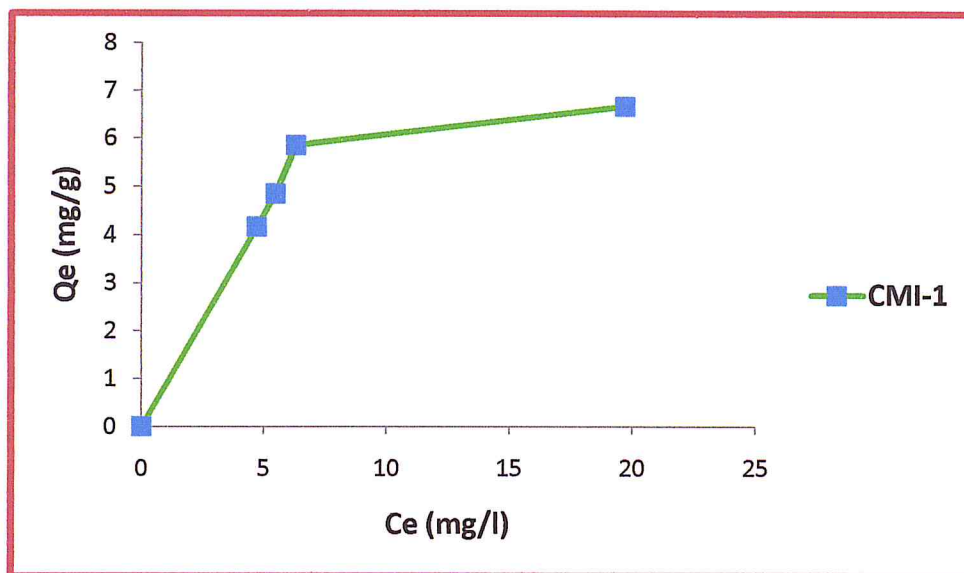


Figure IV.13: Isotherme d'adsorption des ions cobalt(II) par la CMI-1
[Co²⁺] = 30 mg/l ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; T = 22 °C ; pH = 6,4 ;
250 tours/min et $m_{\text{adsorbant}} = (0 \text{ à } 100 \text{ mg})$

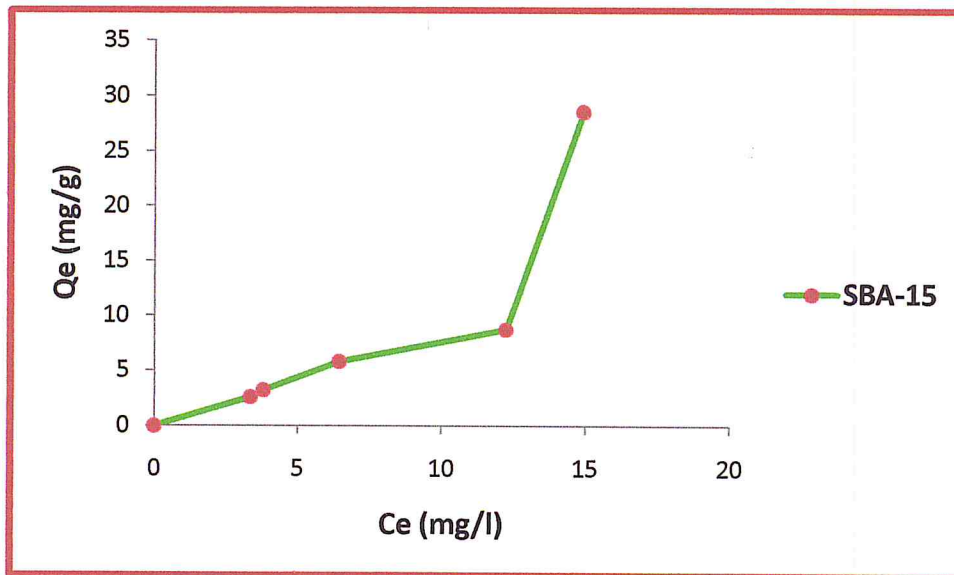


Figure IV.14: Isotherme d'adsorption des ions cobalt(II) par la SBA-15
 $[\text{Co}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,4$;
 250 tours/min et $m_{\text{adsorbant}} = (0 \text{ à } 100 \text{ mg})$

Les courbes obtenues montrent, d'après la classification Giles et coll. (Chapitre II) que :

L'isotherme du matériau CMI-1 est de **type L** (Figure IV.8). Cette courbe peut-être mathématiquement décrite par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus, le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus, l'adsorption de nouvelles molécules est difficile.

L'isotherme du matériau SBA-15 est de **type S** (Figure IV.9). la quantité du cobalt Co^{+2} adsorbée est quasiment nulle à faible concentration en solution, au fur et à mesure que la concentration en solution augmente la quantité adsorbée augmente rapidement. Donc, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative due aux attractions entre les molécules du soluté par des forces de Van Der Waals).

IV.2.5. Modélisations d'adsorption

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant quatre modèles qui sont : modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Dubbin-Radushkevich et celui de Temkin Ces modèles ont été décrits dans le chapitre II.

IV.2.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption du cobalt par CMI-1

◆ Modèle de Langmuir

Equation du modèle de Langmuir s'écrit:

$$Q_e = (Q_m \times K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = [(1/Q_m \times K_L) \cdot 1/C_e + (1/Q_m)]$$

Facteur de séparation adimensionnel R_L est:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

- ◆ Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- ◆ Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- ◆ Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.15.

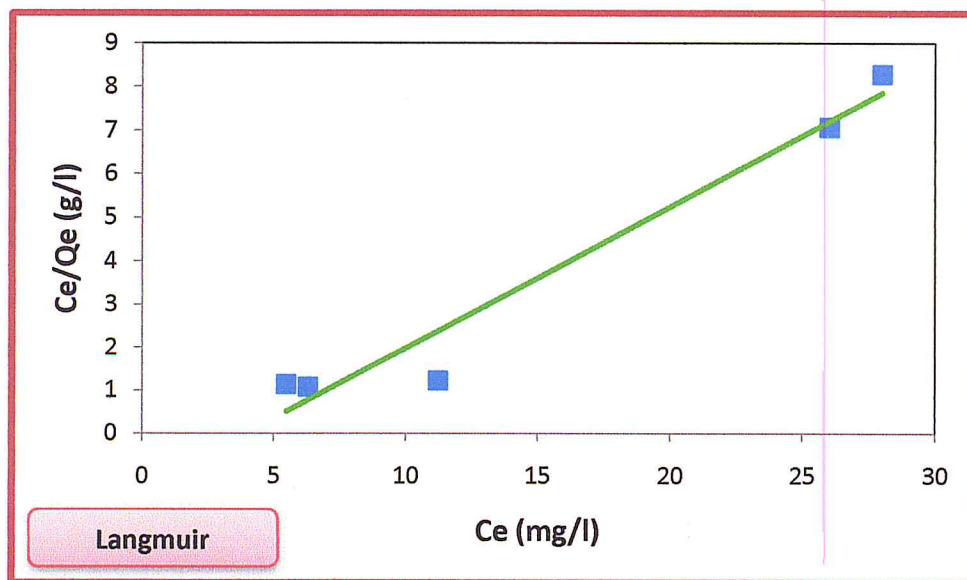


Figure IV.15: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de CMI-1.

La modélisation a montré pour la matrice CMI-1 que le modèle de Langmuir, s'adapte très bien aux points expérimentaux, la valeur du paramètre de corrélation est

proche de 1 ($R^2 = 0,961$). La valeur calculée de R_L de 0,114 inférieur à 1, permet de conclure que l'adsorption de Co^{2+} s'effectue favorablement sur le support CMI-1.

◆ Modèle de Freundlich

Equation du modèle de Freundlich :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\text{Log } Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

- ◆ $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C
- ◆ $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S
- ◆ $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- ◆ $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.16.

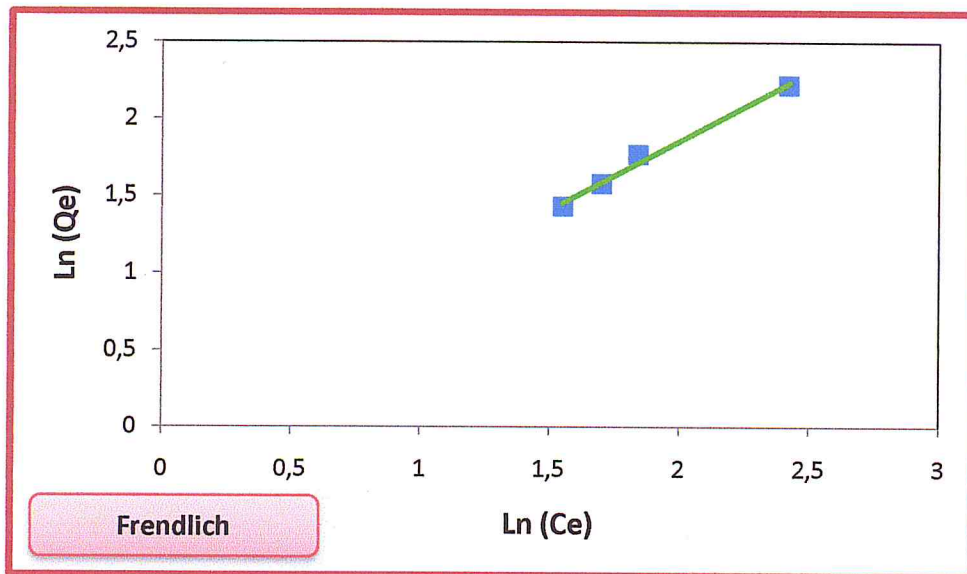


Figure IV.16: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de CMI-1.

Le modèle de Freundlich paraît applicable dans le cas de l'adsorption du cobalt sur la CMI-1, avec un paramètre de corrélation très proche de 1 ($R^2 = 0,988$).

La valeur du paramètre $1/n$ obtenu par le modèle de Freundlich égale 0,895 est inférieure à 1 et montre bien que les isothermes sont de type L, résultat obtenu

expérimentalement donc le modèle de Freundlich décrit parfaitement le processus d'adsorption du cobalt sur CMI-1.

◆ Modèle de Temkin

Equation du modèle de Temkin:

$$\theta = Q_e / Q_m = RT \ln (K_T \cdot C_e) / \Delta Q$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$Q_e = [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \cdot \ln C_e + [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \ln K_T$$

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.17.

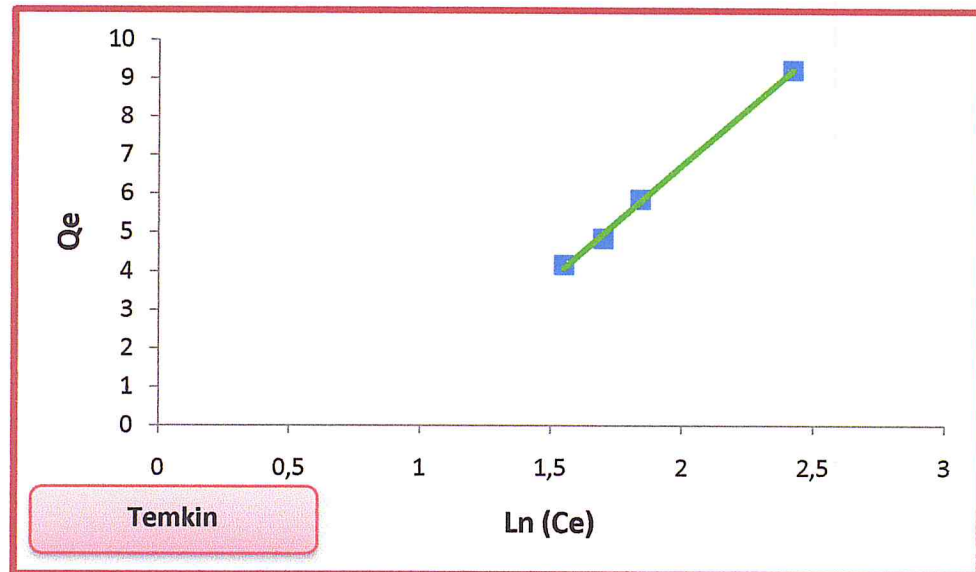


Figure IV.17: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de CMI-1.

La linéarisation du modèle de Temkin avec un facteur de corrélation R^2 très proche de 1 (0,988) montre que ce modèle est applicable pour l'adsorption du cobalt par la CMI-1

La chaleur d'adsorption ΔQ obtenue par la linéarité du modèle de Temkin est positive ($\Delta Q = 0,329$ j/mol) montre une adsorption endothermique.

◆ Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R)

Equation du modèle de D-R:

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2$$

L'énergie moyenne d'adsorption :

$$E = 1/\sqrt{2\beta}$$

- ◆ $E < 8 \text{ kJ/mol}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ◆ E est entre 8 et 16 kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- ◆ $E > 16 \text{ kJ/mol}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.21.

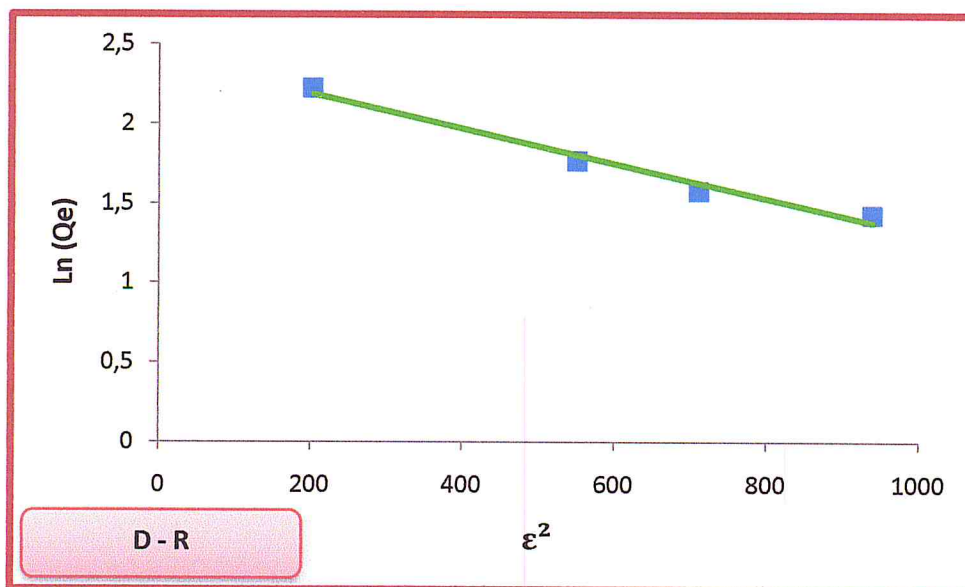


Figure IV.21: Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin- Radushkevich de CMI-1.

Le modèle de Dubbin- Radushkevich D-R décrit assez convenablement nos résultats d'adsorption avec une valeur de paramètre de corrélation proche de 1 ($R^2 = 0,903$).

L'exploitation du modèle Dubinin-Radushkevich « D-R » nous a permis de calculer les paramètres β , Q_{\max} et E qui sont respectivement $0,001$ (mol^2/kJ^2), $11,145$ mg/g et $22,360$ (kJ/mol). L'écart constaté entre les deux valeurs de Q_m dans les deux modèles Langmuir et D-R est attribué à la définition que porte chacun des deux modèles à Q_m . En effet, dans le modèle de Langmuir, Q_m représente le maximum d'adsorption sur la monocouche tandis que le modèle de D-R désigne par Q_m un maximum d'adsorption relatif au volume offert par la totalité des micropores de l'adsorbant. La valeur de E ($22,360$ kJ/mol). Est supérieur à 16 kJ mol^{-1} signifie que la sorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

IV.2.5.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption du cobalt par SBA-15

◆ Modèle de Langmuir

Equation du modèle de Langmuir:

$$Q_e = (Q_m \times K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = [(1/Q_m \times K_L) \cdot 1/C_e + (1/Q_m)]$$

Facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

- ◆ Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- ◆ Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- ◆ Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.18.

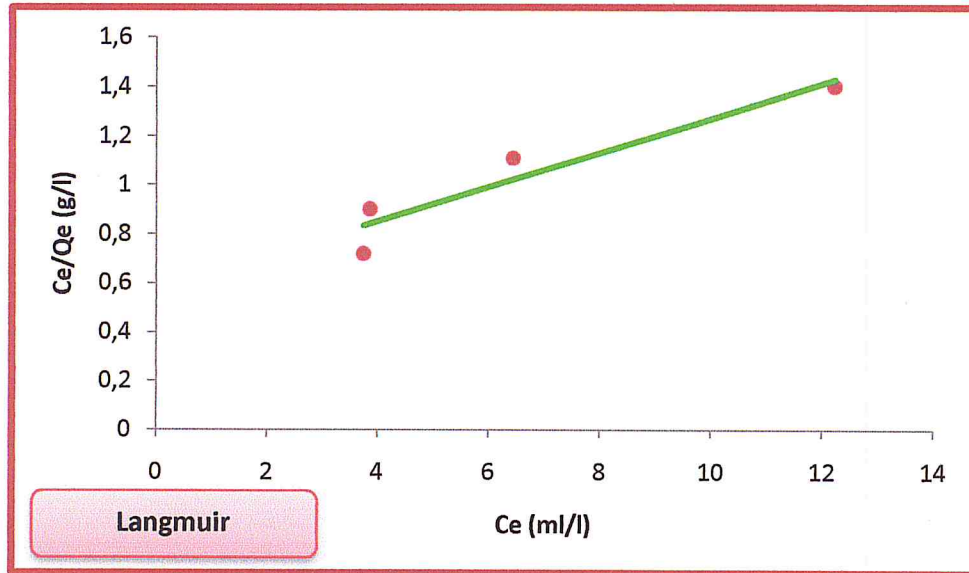


Figure IV.18: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de SBA-15.

La modélisation a montré pour la matrice SBA-15 que le modèle de Langmuir, est assez convenable avec une valeur de paramètre de corrélation proche de 1 ($R^2 = 0,903$).

La capacité maximale d'adsorption Q_{\max} (1,745 mg/g) calculée théoriquement par le modèle de Langmuir est assez éloignée de la valeur expérimentale. La valeur du facteur de séparation adimensionnel R_L égale à $0.032 < 1$, indique que l'adsorption du cobalt est favorable.

◆ Modèle de Freundlich

Equation du modèle de Freundlich :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e$$

- ◆ $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C
- ◆ $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S
- ◆ $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- ◆ $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.19.

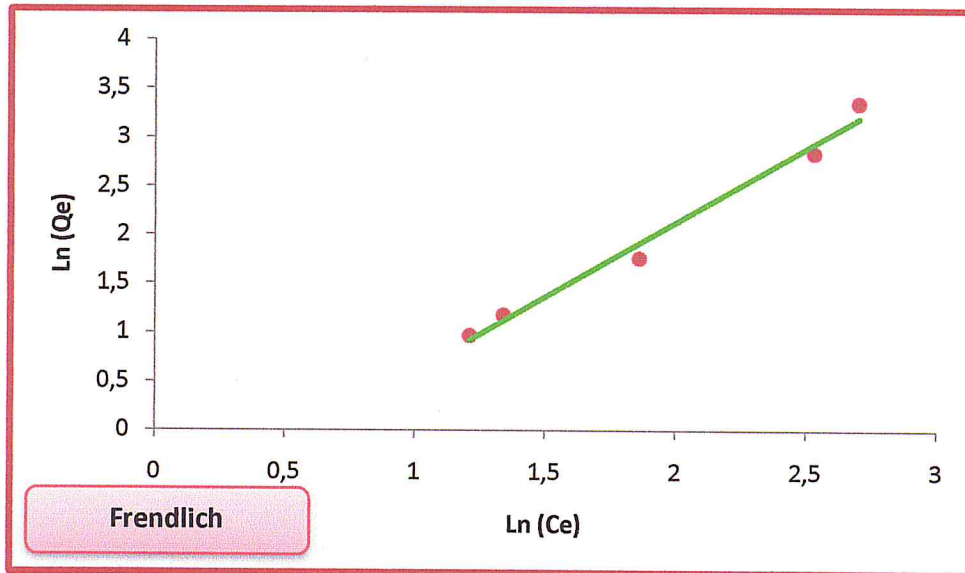


Figure IV.19: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de SBA-15.

La valeur du paramètre de corrélation R^2 est proche de 1 ($R^2 = 0,985$), nous a permis de déduire que le modèle de Freundlich est applicable à l'adsorption du cobalt par la SBA-15

Pour la matrice SBA-15, la valeur de $(1/n)$ obtenue en appliquant le modèle de Freundlich à nos résultats expérimentaux est supérieure à 1 ($1/n = 1,527$). Ce qui montre que l'isotherme est de type S., résultat obtenu expérimentalement ce qui permet de dire que le modèle de Freundlich est fiable. A des faibles concentrations de soluté l'adsorption reste moindre et devient plus importante lorsque la concentration du cobalt(II) augmente, confirmant par là, que les interactions soluté-soluté sont plus fortes que les interactions soluté-adsorbant.

◆ Modèle de Temkin

Equation du modèle de Temkin:

$$\theta = Q_e / Q_m = RT \ln (K_T \cdot C_e) / \Delta Q$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$Q_e = [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \cdot \ln C_e + [(Q_m \cdot RT) / \Delta Q] \ln K_T$$

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.20.

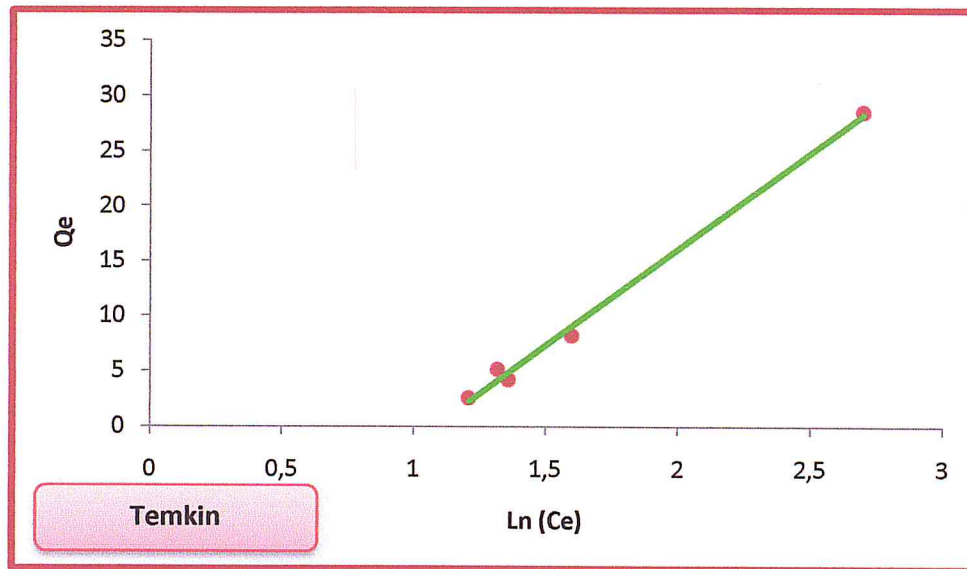


Figure IV.20: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de SBA-15.

Le facteur de corrélation R^2 est très proche de 1 ($R^2 = 0,995$) cette valeur signifie que le modèle de Temkin est applicable pour l'adsorption du cobalt sur la SBA-15.

Selon le modèle de Temkin on constate que l'adsorption du cobalt(II) est endothermique du fait que ΔQ est positive ($\Delta Q = 0,244$ j/mol).

◆ Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R)

Equation du modèle de D-R:

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2$$

L'énergie moyenne d'adsorption :

$$E = 1/\sqrt{2\beta}$$

- ◆ $E < 8$ kJ/mol : la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ◆ E est entre 8 et 16 kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- ◆ $E > 16$ kJ/mol: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.21.

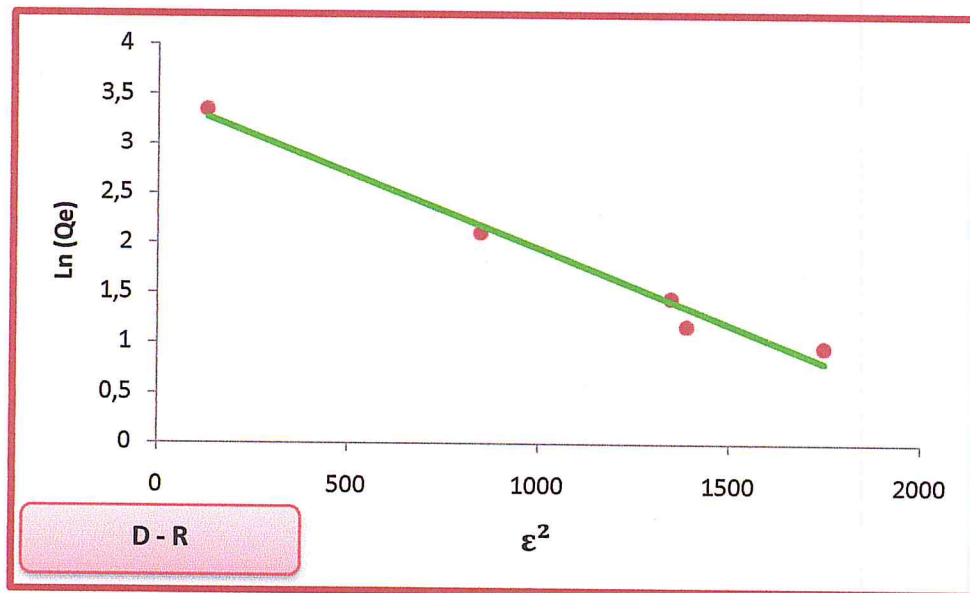


Figure IV.21: Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin- Radushkevich de SBA-15.

D'après la valeur du paramètre de corrélation nous pouvons constater que le modèle de D-R décrit convenablement nos résultats d'adsorption avec des coefficients R^2 supérieure à 0,981.

L'exploitation du modèle Dubinin-Radushkevich « D-R » nous a permis de calculer les paramètres β , Q_{\max} et E qui sont respectivement 0,001 (mol^2/kJ^2), 32,136 mg/g et 22,360 (kJ/mol). L'écart constaté entre les deux valeurs de Q_m dans les deux modèles Langmuir et D-R est attribué à la définition que porte chacun des deux modèles à Q_m . En effet, dans le modèle de Langmuir, Q_m représente le maximum d'adsorption sur la monocouche tandis que le modèle de D-R désigne par Q_m un maximum d'adsorption relatif au volume offert par la totalité des micropores de l'adsorbant la valeur de E supérieure à 16 kJ/mol signifie que la sorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

L'ensemble des résultats des différents modèles d'adsorption sont résumés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Paramètres des isothermes d'adsorption des ions cobalt(II) caractérisant chaque modèle par les deux adsorbants CMI-1 et SBA-15.

Paramètres des modèles		CMI-1	SBA-15
Langmuir	K_L	0,257	0,120
	Q_m (mg/g)	0,792	1,745
	R^2	0,961	0,903
	R_L	0,992	0,996
Freundlich	K_f	1,07	2,519
	$1/n$	0,895	1,527
	R^2	0,988	0,985
Temkin	K_T	2,351	2,939
	ΔQ (j/mol)	0,329	0,244
	R^2	0,988	0,995
<u>Dubinin- Radushkevich</u> « D-R »	E (kj/mol)	22,36	22,360
	B (mol ² /kj ²)	0,001	0,001
	Q_m (mg/g)	11,145	32,136
	R^2	0,979	0,981

Conclusion

Conclusion

Le travail décrit les différentes étapes pour la synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice CMI-1 (Chimie des Matériaux Inorganiques) et SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15). Pour la CMI-1 l'agent structurant non ionique utilisé est le Brij 56 décaoxyéthylène cétyl éther [C₁₆(EO)₁₀]. Tandis que des copolymères amphiphiliques neutres commercialisés sous le nom de pluronic P-123 poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol) sont les gabarits de la SBA-15.

Les deux solides synthétisés ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption d'azote à 77K.

La spectroscopie infrarouge IR a permis d'identifier les bandes d'adsorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si et Si-O liées au tétraèdre formant la structure des matériaux siliciques.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X indique que ces deux matériaux sont ordonnés et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale caractérisés par la présence de trois pics correspondant respectivement aux réflexions (100), (110) et (200).

L'analyse par adsorption-désorption d'azote (BET) a confirmé réellement la création d'un réseau mésoporeux ayant un diamètre de 6,2 nm pour la CMI-1 et 8,4 nm pour la SBA-15. Des surfaces spécifiques élevées 846 m²/g pour la CMI-1 et de 601 m²/g pour la SBA-15 sont obtenues.

L'application de ces matériaux à l'adsorption des ions cobalt (II), a été étudiée à fin de tester leurs capacités de rétention vis-à-vis de ce métal.

La cinétique de fixation des ions métalliques pour les deux adsorbants est rapide. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 30 minutes avec un taux maximal de 62,3% pour la CMI-1 et au bout de 20 min avec un taux maximal de 54,4% pour la SBA-15.

La capacité d'adsorption Co²⁺ sur les deux matériaux augmente avec l'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat.

Conclusion

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont favorables pour les deux matériaux préparés (CMI-1 et SBA-15).

Les isothermes d'adsorption des ions Co^{2+} par le matériau CMI-1 et par le matériau SBA-15 sont de type L et de type S respectivement.

Les isothermes d'adsorption du Co^{+2} sur les deux solides, sont modélisées en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubbin- Radushkevich (D-R). Il est constaté que ces modèles répondent bien pour décrire le phénomène d'adsorption sur les deux matrices CMI-1 et SBA-15 (valeurs des paramètres de corrélation très proche de 1).

En conclusion, Les expériences d'adsorption du cobalt (II) sur les deux matériaux ont montré que le rendement d'adsorption du cobalt est plus important sur la CMI-1, qui présente une surface spécifique plus élevée, que sur la SBA-15.

Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: D. H. Everett. « Appendix II: Manual of symbols and terminology for physiochemical quantities and units; part I: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry ». *Pure Appl. Chem*, 1972, 31(4), 578-638.
- [2]: P. Behrens, *Adv. Mater*, 1993, 5, 127.
- [3]: A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* 2000, 1145-1146.
- [4]: F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, *Micro. Mater*, (1997), 10, 283.
- [5]: T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 988.
- [6]: J.S. Beck, Brevet USA N° 5057296, 1991.
- [7]: J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc*, 1992, 114, 10834.
- [8]: Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317.
- [9]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater*, 1994, 6, 1176.
- [10]: Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater*, 1996, 8, 1147.
- [11]: P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 1995, 267, 865.
- [12]: S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed*, 1996, 35, 1102.
- [13]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*, 1998, 279, 548.
- [14]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.
- [15]: J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, *Chem. Mater*, 2001, 13, 3542.
- [16]: C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Comm*, 2000, 575.

Références bibliographiques

- [17]: J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 821.
- [18]: J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* 2001, 713.
- [19]: Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2821.
- [20]: Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials* 1994, 6, 1176.
- [21]: Kévin Zimny « Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin » thèse de doctorat, Nancy Université, novembre 2010.
- [22]: J. J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* 1846, 57.
- [23]: C. Jeffrey Brinker et George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press Inc, 1990).
- [24]: G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 1995, 378, 366.
- [25]: A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, 1993, 261, 1299.
- [26]: R. Ryoo, J. Man Kim, *Chem. Commun.*, 1995, 711.
- [27]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition* 2006, 45, 3216.
- [28]: Park, M., and Komarneni, S. *Microporous Mesoporous Mater.*, (1998), 25, 75.
- [29]: Alexandre Léonard « Des matériaux mésoporeux silicatés CMI-n aux matériaux macro mésoporeux hiérarchisés » thèse de doctorat, Faculté Universitaire Notre-Dame de la Paix, Janvier 2005.

Références bibliographiques

- [30]: Samuel Martinquet « Conception de nanovecteurs à base de matériaux silicatés mésoporeux hautement structurés organomodifiés pour la délivrance contrôlée de molécules médicamenteuses » thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Septembre 2009.
- [31]: K. Flodstrom and V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.*, (2003), 59,167.
- [32]: D. -G. Choi and S. -M. Yang, *J. Colloid. Interface. Science*, (2003), 261, 127
- [33]: H. C. Galarneau, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F.Fajula, *New. J. Chem.*, (2003), 2, 73.
- [34]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [35]: M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, (1998), 14, 1880-1886.
- [36]: Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non Biodegradable, 2004.
- [37]: GILES, C.H.; McEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. & SMITH, D. Studies in Adsorption. Part 11. A System of Solution Adsorption Isotherms, & its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms, & in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 1960 vol. 3, pp. 3973-3993.
- [38]: M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [39]: V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [40]: A. Slygin ; AA. Frunmkin. *Acta. phys. Chim. URSS*; (1935), 3, 791,
- [41]: Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust:Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, (2007), 141, 77–85.

Références bibliographiques

- [42]: Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonza'lez, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, (2007), 39, 488–492.
- [43]: Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [44]: Degremonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989).
- [45]: F. Testud, Pathologie toxique en milieu du travail, Alexandre Lacassagne Edition ESKA 2^{ième} édition, 1998.
- [46]: Cobalt, Cobaltous Nitrate, Carbonate, Sulfate, Fluoride, Chloride, Oxide, and Monosulfide – In : Base de données HSDB. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité, 2000.
- [47]: Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley & Sons, 1993, 4^e éd, vol 6, pp. 760-793.
- [48]: INRS, Cahiers de notes documentaires, Hygiène et sécurité du travail, N°191, 2^{ième} trimestre 2003
- [49]: C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Microporous Mater.* (1995), 4, 20.
- [50]: K. Szczodrowski, B. Prélôt, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. V. D. Lee. *Micro. Meso. Mater.* 2008, 110, 111.
- [51]: E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 373, 73
- [52]: Travis, C.C. Etnier, E.L, «A survey of sorption relationships for reactive solutes». *Journal of Environmental Quality*, (1981), 10, 3-17.
- [53]: F-C. WU, R-L. Tseng And R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie*. Vol .22. pp. 721-729.

Annexes

Annexes

Annexe 1:

Différents techniques de caractérisations des adsorbants

Les différentes techniques d'analyses effectuées pour caractériser les matériaux synthétisés. Sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption d'azote à 77K

1. Identification des espèces par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet la mise en évidence de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et ainsi d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

Lorsque l'énergie (ou le nombre d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber une partie de ce rayonnement.

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés en absorbance sur un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipée d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale 4000-400 cm⁻¹.

2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

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

Avec :

d_{hkl} (Å) : représente la distance interréticulaire d'un faisceau,

2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),

n : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg

Annexes

Les mesures par DRX aux bas angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une anticathode du type $K\alpha$ de cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire 2θ variant de 0.5 à 5 degrés.

3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET)

Les propriétés texturales, à savoir la surface spécifique, le volume poreux et la taille de pores peuvent être déterminées par adsorption-désorption d'azote.

La quantité d'azote physisorbé à température constante (77°K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller il existe 5 types d'isothermes de physisorption ; cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985, dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI.

L'allure des isothermes permet d'emblée de décider si les matériaux sont micro-, méso- ou macroporeux. Les types des isothermes ont été discutés dans le chapitre II.

L'exploitation mathématique des données recueillies permettra quant à elle le calcul de la surface spécifique, du volume adsorbé ainsi que des tailles de pores et des distributions de celles-ci. Sans entrer dans les détails, l'équation BET à deux constantes (C et V_m) s'écrit :

$$V = V_m \frac{C}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right\}} \quad (4)$$

Avec :

V : la quantité de gaz adsorbé à la pression d'équilibre

V_m : le volume de gaz pour la formation d'une monocouche à la surface

P_0 : la pression de saturation du gaz

C : une constante contenant les chaleurs d'adsorption et de condensation

P : la pression du gaz adsorbé (N_2).

Annexes

Une autre expression, plus pratique est la suivante :

$$\frac{1}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C} \left(\frac{1 - \frac{P}{P_0}}{\frac{P}{P_0}} \right) \quad (5)$$

Qui est l'équation d'une droite $y = b + a x$. A partir de l'ordonnée à l'origine, le volume de la monocouche se détermine directement.

Connaissant cette valeur, la surface spécifique peut être obtenue par l'expression :

$$S_{BET} = q_m N \sigma_x \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (6)$$

Avec :

σ_x : la surface de section d'une molécule d'azote ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à 77K)

N : le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

q_m : le nombre de moles pour former une monocouche, calculé par V_m .

Les mesures de surface ont été réalisées grâce à un appareil Micromeritics, automatisé et doté d'un logiciel ASAP 2010

Annexes

Annexe 2:

Tableaux récapitulatifs des résultats d'adsorption

1. Tableau récapitulatif des résultats de la cinétique d'adsorption :

t (min)	Rendement (%)	
	CMI-1	SBA-15
0	0	0
5	61,1	54,9
15	58,6	-
20	-	54,5
30	62,3	-
45	63,5	58,2
60	63,1	58,6
90	-	55,7
120	63,6	-
180	-	55,2
300	67,2	-
420	66	57,4

2. Tableaux récapitulatifs de modèle cinétique pseudo-second ordre :

◆ CMI-1

Rendement (%)	Qt	t min	t/ Qt
0	0	0	0
0,611	0,3055	5	16,36
0,586	0,293	15	51,19
0,623	0,3115	30	96,30
0,635	0,3175	45	141,73
0,631	0,3155	60	190,17
0,636	0,318	120	377,35
0,672	0,336	300	892,85
0,66	0,33	420	1272,72

◆ SBA-15

Rendement (%)	Qt	t min	t/ Qt
0,549	0,2745	5	18,2149362
0,545	0,2725	20	73,3944954
0,582	0,291	45	154,639175
0,586	0,293	60	204,778157
0,557	0,2785	90	323,159785
0,552	0,276	180	652,173913
0,574	0,287	420	1463,41463

Annexes

3. Tableaux récapitulatifs de modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire :

◆ CMI-1

t (min)	t ½ (min)	Qt
0	0	0
5	2,23	0,30
15	3,87	0,29
30	5,47	0,31
45	6,70	0,31
60	7,74	0,31
120	10,95	0,31
300	17,32	0,33
420	20,49	0,33

◆ SBA-15

t min	t ½ (min)	Qt
0	0	0
5	2,23	0,27
20	4,47	0,27
45	6,70	0,29
60	7,74	0,29
90	9,48	0,27
180	13,41	0,27
420	20,49	0,28

4. Tableau récapitulatif des résultats de la force ionique :

[NaCl] (mol/l)	Rendement (%)	
	CMI-1	SBA-15
0	63,5	54,2
0,0001	61,8	39,5
0,0005	47	-
0,001	36	21,5
0,005	-	16,1
0,01	-	15,1

Annexes

5. Tableau récapitulatif des résultats du rapport adsorbant/adsorbat :

Rapport adsorbant/adsorbat (g/l)	Rendement (%)	
	CMI-1	SBA-15
0	0	0
5	-	49,8
10	12,4	-
20	62,2	54,5
40	78,8	78,3
60	84,2	87
80	77,3	87,2
100	82,2	88,7

6. Tableaux récapitulatif des résultats de l'isotherme d'adsorption :

◆ CMI-1

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
19,68	6,67
6,29	5,86
5,46	4,85
4,69	4,17
0	0

◆ SBA-15

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
0	0
3,36	2,63
3,8	3,24
6,44	5,81
12,23	8,73
14,9	28,59

7. Tableaux récapitulatifs des résultats de linéarité de Langmuir :

◆ CMI-1

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce mg/l	Ce/Qe
28	3,38	28	8,28
26,01	3,68	26,01	7,07
11,22	9,23	11,22	1,22
6,29	5,86	6,29	1,07
5,46	4,85	5,46	1,13

Annexes

◆ SBA-15

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce mg/l	Ce/Qe
12,23	8,73	12,23	1,4
6,44	5,81	6,44	1,11
3,74	5,19	3,74	0,72
3,86	4,3	3,86	0,9

8. Tableaux récapitulatifs des résultats de linéarité de Freundlich :

◆ CMI-1

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	ln Ce	ln Qe
11,22	9,23	2,42	2,22
6,29	5,86	1,84	1,77
5,46	4,85	1,7	1,58
4,69	4,17	1,55	1,43

◆ SBA-15

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	ln Ce	ln Qe
14,9	28,59	2,7	3,35
12,59	17,1	2,53	2,84
6,44	5,81	1,86	1,76
3,8	3,24	1,34	1,18
3,36	2,63	1,21	0,97

9. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Temkin :

◆ CMI-1

Ce (mg/l)	ln Ce	Qe (mg/g)
11,22	2,42	9,23
6,29	1,84	5,86
5,46	1,7	4,85
4,69	1,55	4,17

◆ SBA-15

Ce (mg/l)	ln Ce	Qe (mg/g)
14,9	2,7	28,59
4,96	1,6	8,24
3,74	1,32	5,19
3,86	1,36	4,3
3,36	1,21	2,63

Annexes

10. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Dubbin- Radushkevich (D-R) :

◆ CMI-1

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	ϵ	ϵ^2	ln Qe
11,22	9,23	14,241	202,80	2,22
6,29	5,86	23,481	551,35	1,76
5,46	4,85	26,677	711,66	1,57
4,69	4,17	30,65	939,42	1,42

◆ SBA-15

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	ϵ	ϵ^2	ln Qe
14,9	28,59	11,329	128,34	3,35
4,96	8,24	29,12	847,97	2,11
3,86	4,3	36,719	1348,28	1,46
3,8	3,24	37,26	1388,30	1,18
3,36	2,63	41,818	1748,74	0,97