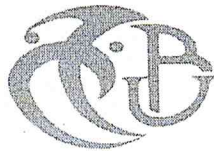


MA-540-90-1

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 : brihmat hassiba

SUJET

**Préparation et caractérisation d'un matériau mésoporeux
CMI-1**

Application en adsorption de polluants inorganiques

Soutenu le 02 / 11 / 2014, devant le jury composé de:

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

Blida, 2014

MA-540-90-1

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique moléculaire et Macromoléculaire, département de Chimie, Faculté des Sciences. Je remercie le directeur du laboratoire le Professeur **R. BELAL***

*je remercie vivement Madame **O. MOHAMMEDI**, professeur à l'université de Blida, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée qui m'ont été d'une grande aide.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur **I.SABOUR** pour son aide précieuse, son soutien, ces discussions fructueuses et sa sympathie.*

*J'exprime ma gratitude à **Mr A.BOULAHOUACHE**, chef de département de chimie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également le professeur **Mme N.SALHI** de l'université de Blida pour sa disponibilité et l'honneur qu'elle me fait pour examiner ce travail.*

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité et les échanges toujours fructueux qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail, en particulier Mme. Elacheache et Mme Benfodil.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à mes proches

Merci à mes Parents pour leur soutien et pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ce travail représente peu, comparé aux lourds sacrifices que vous avez consentis pour moi. Je vous en serai éternellement redevable. Je n'oublie pas mes chers frères et sœurs.

[Sélectionnez la date]

[Remerciements]

Je remercie du cœur mes amies de la promotion 2014 (Moufida, Dalila, Zineb, Faiza, Imene) que j'ai côtoyées durant mes années d'étude et avec qui j'ai passé de bons moments.

Dans ce travail on a fait la préparation de matériaux mésoporeux silicatés CMI-1 à l'aide d'un tensioactif non-ionique le décaoxyéthylène cétyl éther [C₁₆(EO)₁₀].

Le solide obtenu est caractérisés par DRX, adsorption-désorption d'azote à 77 K, et par spectroscopie infrarouge IR-TF. Puis testés par l'adsorption des ions plomb (II) et nickel (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 ce matériau est ordonné et possède des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

La BET montre la mésoporosité de matériau CMI-1 avec un diamètre de pore de 2,6 nm, et de surface spécifique de 846 m²/g.

L'adsorption d'une solution artificielle de l'ion pb²⁺ et Ni²⁺ sur le solide CMI-1 a été étudiée en mode statique.

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont favorables pour le solide CMI-1.

Une étude complémentaire sur l'adsorption du nickel et plomb sur le matériau CMI-1 est réalisée elle concerne la cinétique d'adsorption, l'effet de pH, effet de masse, effet de concentration et l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sur la CMI-1 suivent les modèles de Langmuir.

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

The general objective of this work is to develop new porous materials via simple ways of synthesis presenting an economic and ecological interest.

This report is dedicated to the manufacturing of mesoporous silicates materials CMI-1 by means of a non-ionic surfactant.

The obtained solid is characterized by XRD, physisorption of nitrogen at 77 K, and by the infrared spectroscopy FT-IR and tested for the adsorption of lead (II) ions and nickel (II).

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 the material is ordered and have mesopores arranged in hexagonal symmetry.

The BET shows mesoporosity CMI-1 material with a pore diameter of 2.6 nm, and usually 846 m² / g specific surface.

Adsorption of an artificial solution pb²⁺ ion and Ni²⁺ the solid Business CMI-1 was in static mode.

Modeling of adsorption kinetics by pseudo-second order and intraparticle diffusion model are favorable for the solid CMI-1.

A further study on the adsorption of lead and nickel on the CMI-1 material is made it relates to the adsorption kinetics, the effect of pH, effect of mass, concentration effect and adsorption isotherm.

The adsorption isotherms are CMI-1 following models Langmuir.

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

Introduction générale	1
Chapitre I :	
I) Matériaux mésoporeux	
I.1) Généralité	3
I-2) Mécanisme de formation	4
I-3) Interaction	5
I-4) fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de silice	7
II) Matériaux mésoporeux avec les tensioactifs.....	8
II-1) Les Tensioactifs ioniques.....	9
II-2) Le tensioactif non-ionique.....	9
II-3) Rôle des tensioactifs.....	11
II-4) Interactions entre tensioactif et phase inorganique.....	11
Chapitre II :	
II) l'adsorption	
II-1-Généralité.....	13
II. 1.1 : Adsorption chimique (ou chimisorption).....	13
II. 1.2 : Adsorption physique (ou physisorption).....	13
II-2 : Description du mécanisme d'adsorption	14
II-3-Isothermes d'adsorption.....	15
II.4 : Classification des isothermes d'adsorption	16
II.4-1) Classe L.....	17
II.4 -2. Isotherme de type «S».....	17
II.4-3. Isotherme de type «H».....	18

II-4-4. Isotherme de type « C ».....	18
II.5. Modèles d'isothermes	18
II.5-1. Le modèle de Langmuir	18
II.5.2. Isotherme de Freundlich	19
II-6 : Utilisation de l'adsorption	20
II.7.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	20
II-8) les métaux lourds	
✦ Définition du terme « métaux lourds » et classification	21
✦ plomb	21
✦ La toxicité du plomb	21
✦ Utilisations industrielles	21
✦ Nickel	22
✦ Toxicités du nickel	22
✦ Domaine d'utilisation du nickel.....	22
Chapitre III :	
III.1. Synthèse de silice mésostructurée.....	23
Protocole de synthèse des matrices mésoporeuses de type CMI-1.....	23
III.2 Etude des isothermes d'adsorption.....	25
III-2-1) Etude de la cinétique d'adsorption	25
✦ Plombe	
✦ Nickel	
III-2-2) Etude de l'influence de Quelques paramètres sur l'adsorption.....	25
A) Détermination du pH	25
✦ Plombe	
✦ Nickel	
B) Effet de masse.....	26

✦ Plombe	
✦ Nickel	
C) Effet de la concentration	26
✦ Plombe	
✦ Nickel	
III-2-3) Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statique	26

Chapitre IV

IV.1. Résultats de caractérisation des matériaux synthétisés.....	27
IV.1.1. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge IR.....	27
IV.1.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X.....	30
IV.1.3. Porosimétrie par adsorption – désorption d'azote à 77 K (analyse BET).....	31
IV.2. Résultats d'adsorption du plomb(II) et nickel (II).....	32
IV.2.1. Cinétique d'adsorption.....	32
IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du plomb (II) et nickel (II)	33
❖ Modèle de pseudo- second- ordre (Blanchard).....	33
❖ Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	35
IV-3 : Influence de quelques paramètres sur l'adsorption.....	38
➤ Effet de Ph.....	38
➤ Effet du rapport solide- liquide (S/L).....	39
➤ Effet de concentration.....	40
IV-4 : Isotherme d'adsorption.....	41
IV. 5. Modélisations d'adsorption.....	42
◆ <i>Modèle de Langmuir</i>	42
◆ <i>Modèle de Freundlich</i>	45
Conclusion.....	48
Références, annexes	

Introduction

Les matériaux mésoporeux sont obtenus à partir de micelles de molécules de tensioactif en solution dans l'eau, autour desquelles se condense une phase inorganique, telle que de la silice amorphe (SiO_2). La taille des pores, l'épaisseur des parois, le type de porosité (matériau 2d-hexagonal, cubique, désordonné), sont les différents paramètres à optimiser en vue des nombreuses applications de ces matériaux.

Les SMO sont constituées d'une charpente en silice amorphe délimitant des canaux et/ou des cavités bien ordonnées et de tailles régulières. Le caractère amorphe des parois traduit la présence de groupements silanols qui rendent la surface hydrophile. Ces groupements peuvent être judicieusement utilisés pour greffer des fonctions organiques ou organométallique et ainsi modifier les propriétés de surface et/ou massiques du matériau.

Cependant, la présence de silanols réduit la stabilité hygrothermique de ces matériaux. Enfin, le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface gouverne également ses propriétés d'adsorption. C'est pourquoi, suivant l'application visée, il est nécessaire de pouvoir moduler la teneur en silanols ainsi que leur nature. En effet, les silanols de surface Si-OH présentent un caractère hydrophile grâce à la possibilité de former de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, alors que les ponts siloxanes Si-O-Si ont un caractère hydrophobe.

Les silices mésoporeuses organisées sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism), dont le principe consiste à faire poly condenser un précurseur inorganique (SiO_4^-) autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. Selon la nature du tensioactif (ionique ou non ionique) utilisé et du milieu réactionnel (acide ou basique) dans lequel la synthèse a lieu, différentes familles de matériaux (M41S, SBA-n, HMS, MSU...) peuvent être obtenues.

Notre travail porte sur l'étude comparative de la capacité d'adsorption des ions métalliques Pb^{+2} et Ni^{+2} sur le matériau mésostructuré de type CMI-1.

Le plomb est par ordre d'importance le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre. Il est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité.

Le plomb peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air. Lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau, suite à des rejets industriels et à cause de son utilisation dans les essences.

Le nickel trouve une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel.

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

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 selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif à partir de molécules de tensioactifs non ioniques et leur application dans l'adsorption du plomb(II) et le Ni(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 revues bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux organisés et plus particulièrement sur les silices mésoporeuses 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 nickel et le plomb.
- Le troisième chapitre est consacré à la préparation des matériaux mésoporeux ainsi que leurs applications à l'adsorption du nickel et du plomb et décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre décrit les résultats et les discussions.

On termine par une conclusion.

I- Matériaux mésoporeux

I.1) Généralité

Le terme "mésoporeux" désigne les matériaux possédant des pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm (figure I-1). Un matériau microporeux présente des pores de diamètre inférieur à 2 nm et un macroporeux, supérieur à 50 nm [1] (figure I-1). Du fait de la taille méso-scopique des pores, ces matériaux présentent de très grandes surfaces spécifiques pouvant Atteindre 1000 m²/g. Ils peuvent être fonctionnalisés, soit au cours de la préparation du Sol, soit après la formation de la mésostructure [2].

La mise au point d'une méthode appelée EISA (Evaporation Induced Self Assembly) reposant sur le procédé sol-gel permet de contrôler la structure finale du film [3].

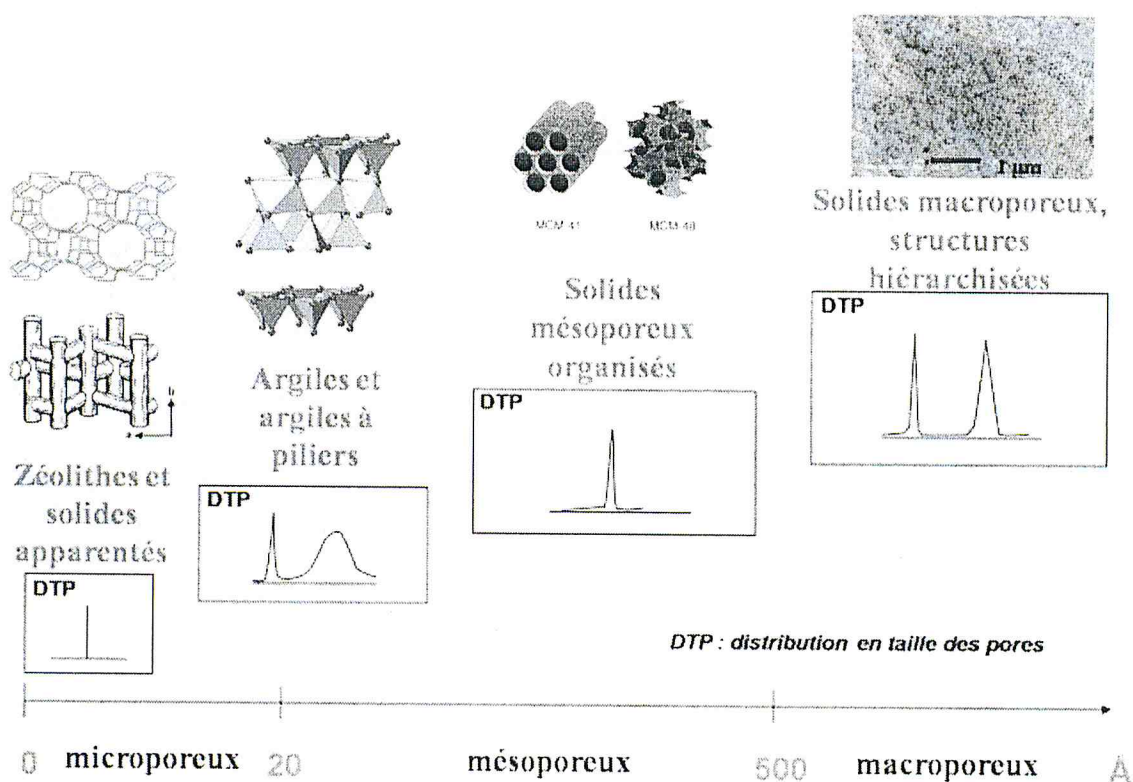


Figure I-1 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC [4]

I-2) Mécanisme de formation

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company [5], [6] (Figure I.2)

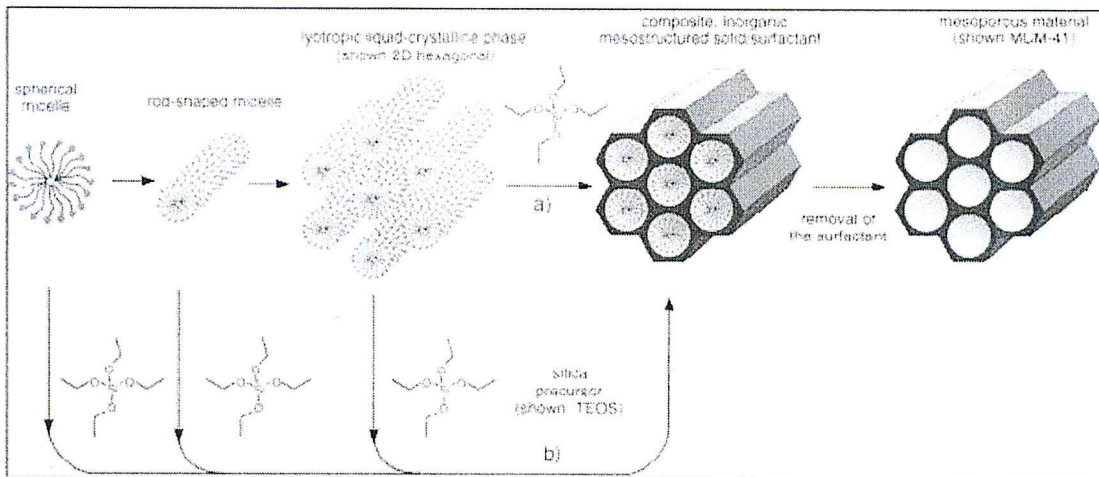


Figure (I.2) : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) TLCT et b) autoassemblage [7].

Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association de molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif

Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques [8] (Figure I. 2a). Le deuxième mécanisme décrit une autoassociation des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires [9], [10] (Figure I. 2b).

Davis et collaborateurs [11] ont pour leur part mis en évidence par RMN ^{14}N l'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps, puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles (Figure I. 3). Sous l'effet de la température, les micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant progressivement à une structure de cristal liquide, hexagonale.

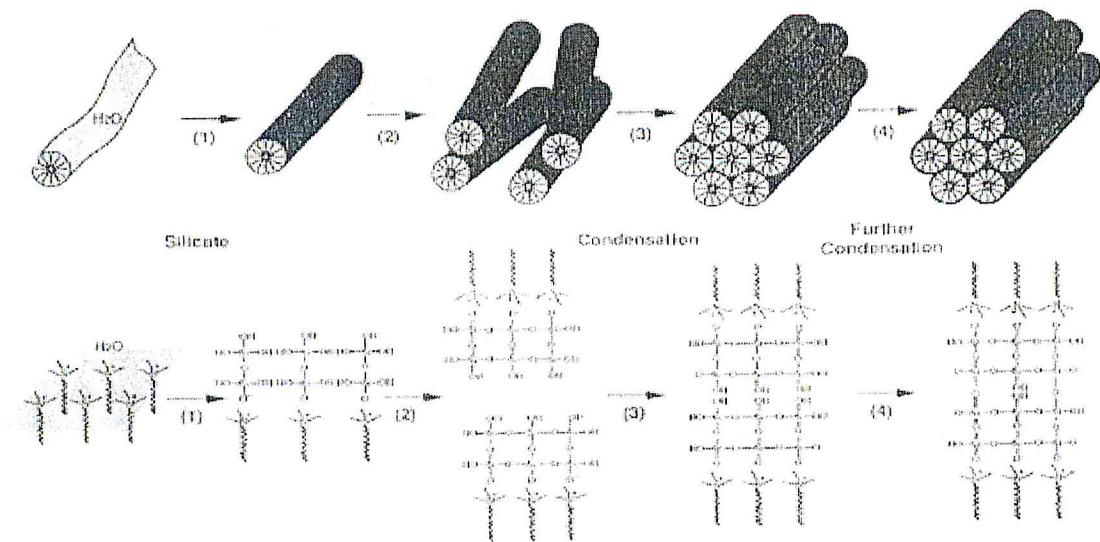


Figure (I. 3) : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis *et al.* [11].

I-3) Interaction

La condition fondamentale de construction de ce matériau est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, en particulier s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non.

- Ainsi les interactions entre le tensioactif (noté S) et les silanols de surface (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée (Figure I. 4) :
- S^+I^- en milieu basique ou $S^+X^-I^+$ en milieu acide dans le cas d'un tensioactif cationique.

S^-I^+ en milieu acide ou $S^-M^+I^-$ en milieu basique dans le cas d'un tensioactif anionique
L'acidité du milieu jouent sur la nature des silanols de surface ($Si-O^-$ en milieu basique pour $pH > 4$ et $Si-OH_2^+$ en milieu acide pour $pH < 1$) [12], [13], [14], [15].

Avec $X^- = Cl^-$ ou Br^- et $M^+ = Na^+$ ou K^+ .

Cependant, il est aussi possible de créer des interactions via des liaisons hydrogène. C'est le cas lorsque des tensioactifs non ioniques sont utilisés (S^0 : amine à longue chaîne ou N^0 : polyéthylène glycol) et que les précurseurs sont non chargés (voie S^0I^0 et N^0I^0) ou que des paires d'ions sont présentes (voie $S^0(XI)^0$).

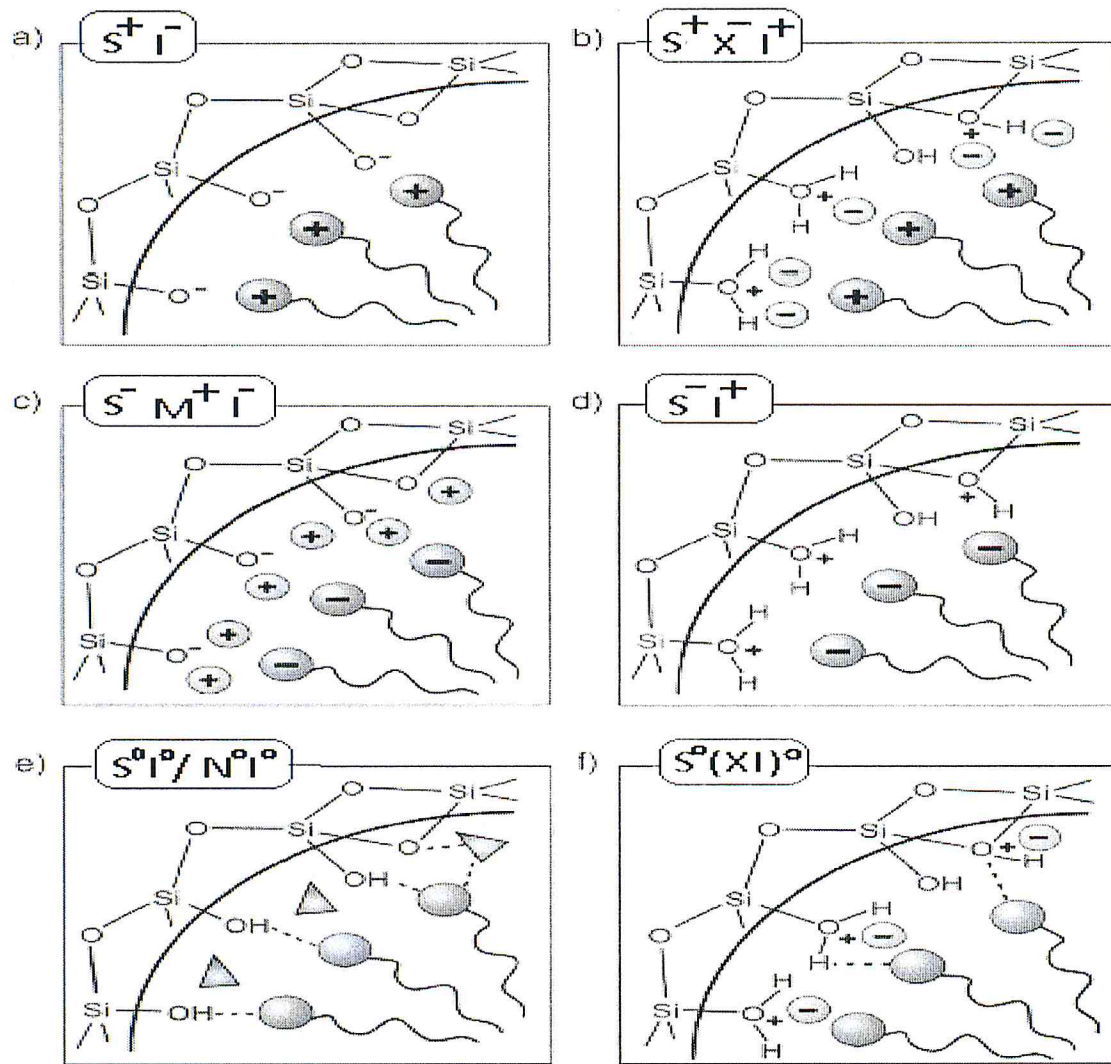


Figure (I-4) : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre [16].

I-4) fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de silice

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimique et physique. La fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'application, comme nous l'expliquerons plus tard.

La surface de la silice est constituée de deux formes de silicium : les ponts de siloxane (Si-O-Si) et les groupements silanols (Si-OH). De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, les groupements siloxane sont très peu impliqués dans la réactivité de la silice. Ce sont les groupements silanols qui conditionnent la réactivité de la silice et interviennent dans les procédés de fonctionnalisation de la silice.

Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la matrice silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet d'obtenir des matériaux hybrides inorganiques possédant une certaine stabilité, porosité et une réactivité spécifique à des applications recherchées.

Grâce à ses propriétés physiques (surface spécifique, porosité) et chimique (présence de silanols), nous pouvons modifier la surface de la silice par physisorption (imprégnation) ou chimisorption.

II) Matériaux mésoporeux avec les tensioactifs

La plupart des agents structurants utilisés sont repris dans la (Figure I-5). Deux catégories de tensioactifs existent : les ioniques et les non-ioniques.

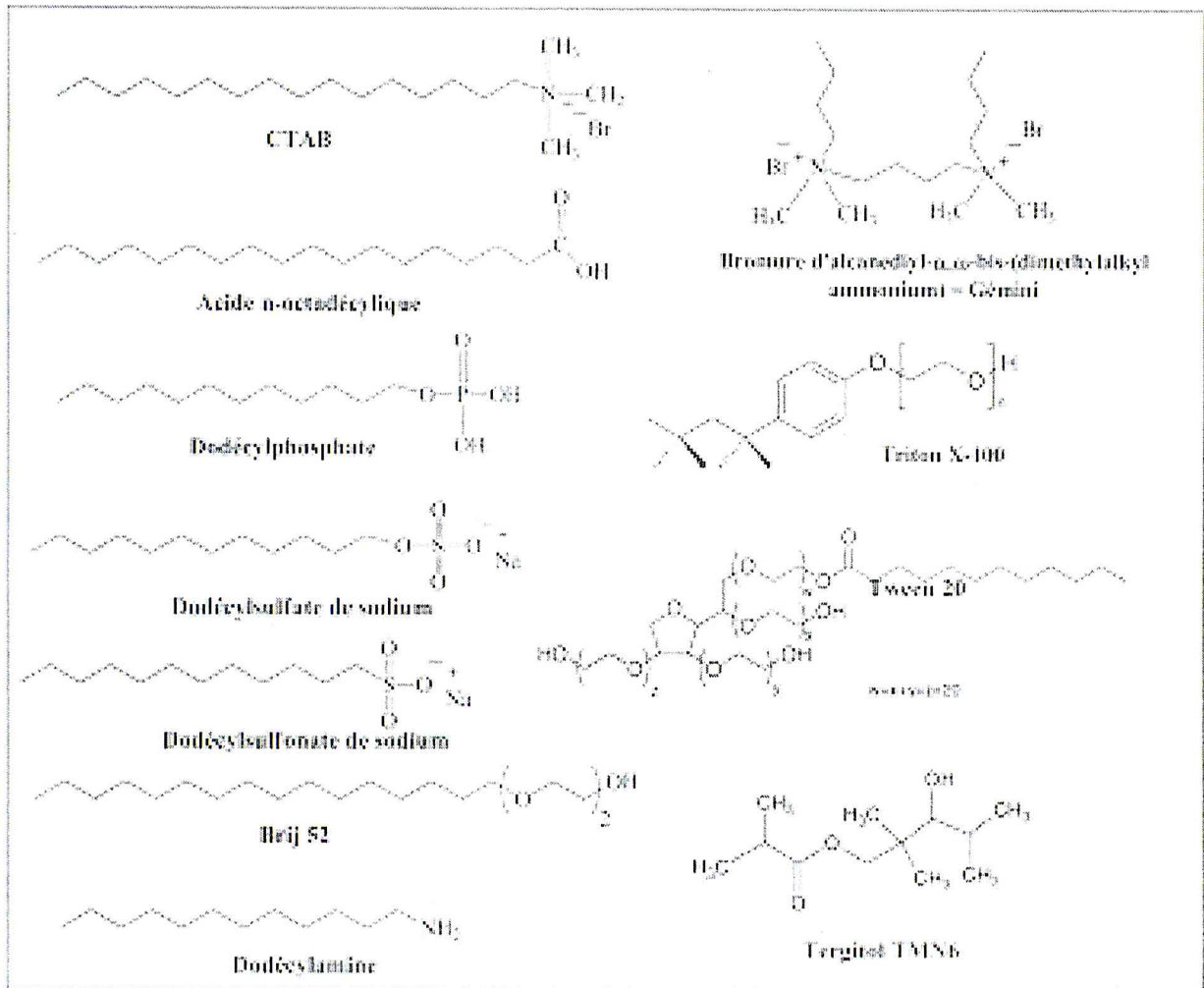


Figure (I-5) : Principaux tensioactifs utilisés comme agents structurants de la silice.

II-1) Les Tensioactifs ioniques

Parmi les tensioactifs ioniques, on distingue les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques et les liquides ioniques.

Les agents de surface anioniques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire. Les agents de surface cationique, quant à eux, s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire, la plupart des agents de surface cationique sont des produits azotés, ils contiennent d'une part une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et de l'autre un atome d'azote chargé positivement.

Les plus connus des agents de structure ioniques dans le domaine de la synthèse des matériaux mésostructurés sont le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTABr $((C_{16}H_{33}) N(CH_3) Br)$ et le dodécylsulfate de sodium (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) qui sont respectivement des structurants cationique et anionique. Ces structurants sont utilisés pour la synthèse des composés de type M41-S (famille incluant la MCM-41) et les solides de type HMS [17].

Les liquides ioniques quant à eux possèdent une température de fusion inférieure à $100^\circ C$, et sont encore jusqu'à présent peu utilisés pour la synthèse de solides à porosité organisée, néanmoins, des travaux récents ont montré la possibilité de préparer des silices à porosité hexagonale à partir de ces composés [18].

II-2) Le tensioactif non-ionique

Par son nom lui-même le tensioactif exprime sa principale caractéristique qui est de contrôler la tension interfaciale dans les systèmes colloïdaux. (La Figure I-6) illustre la molécule de tensioactif non ionique polyoxyéthylène alkyl éther $\{[C_m(EO)_n]$ ou $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH\}$:

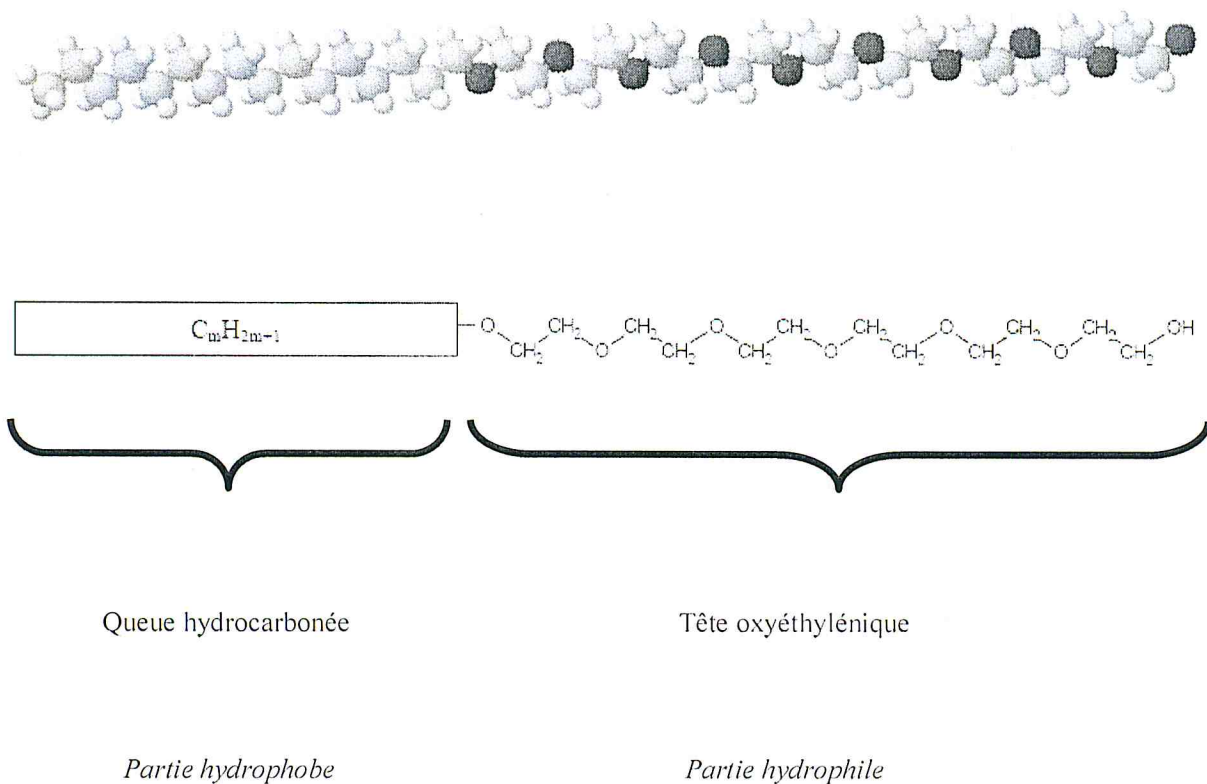


Figure (I-6) : Illustration de la structure d'un tensioactif non-ionique de type polyoxyéthylène alkyl éther $[C_m(EO)_n]$. [19]

Les tensioactifs non-ioniques sont caractérisés par une tête hydrophile exempte de charge dont la solubilité dans l'eau résulte de groupements fortement polaires comme les **POE** (polyoxyéthylène). La solubilité dépend également de la longueur de la chaîne hydrophobe ainsi que de l'enveniment de la solution.

La nature des groupes hydrophobes des tensioactifs non-ioniques peut être plus variée que celle des groupes hydrophiles. Ce sont très souvent des longues chaînes de radicaux alkyles. Ils présentent les avantages suivants :

- faible sensibilité à la présence d'électrolytes dans le milieu.
- aucun effet sur le pH de la solution.
- relation température-solubilité inverse.

- grande flexibilité synthétique (la longueur de la chaîne alkyle et celle du groupe hydrophile sont très bien contrôlées industriellement, ce qui permet de modifier aisément les propriétés du tensioactif).

II-3) Rôle des tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs a permis d'aboutir à une nouvelle génération de silices mésoporeuses caractérisées par une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 1000 m²/g

Durant la synthèse de silices mésoporeuses, les espèces silicates s'organisent autour des micelles formées par le tensioactif utilisé par voie sol-gel (la figure I-7) [20]. L'intérêt de ce type de synthèse réside également dans le fait que l'on puisse contrôler les propriétés texturales et le type de phase (hexagonale ou cubique) de la silice obtenue en modifiant le tensioactif (longueur de la chaîne carbonée, valeur de la MCM, présence d'un Co-tensioactif...) [21,22].

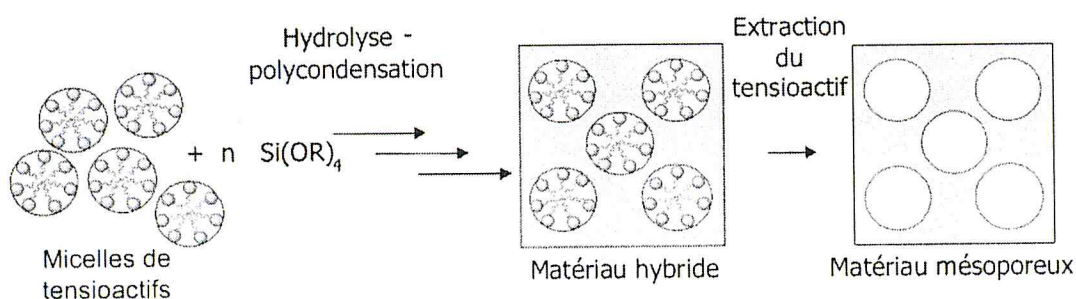


Figure (I-7) : représentation schématique de l'élaboration d'un matériau mésoporeux.

II-4) Interactions entre tensioactif et phase inorganique

Les tensioactifs (surfactants en anglais pour « surfaceactive agent ») sont des molécules amphiphiles (figure I-8). Ces substances présentent une double affinité avec :

- Une partie lipophile, liposoluble ou hydrophobe, formée d'une chaîne linéaire ou ramifiée, hydrocarbonée ou fluorocarbonée appelée également « queue hydrophobe ».
- Une partie hydrophile, hydrosoluble appelée aussi « tête polaire », permettant au tensioactif d'être soluble dans l'eau.

Les deux parties sont reliées entre elles par une liaison covalence

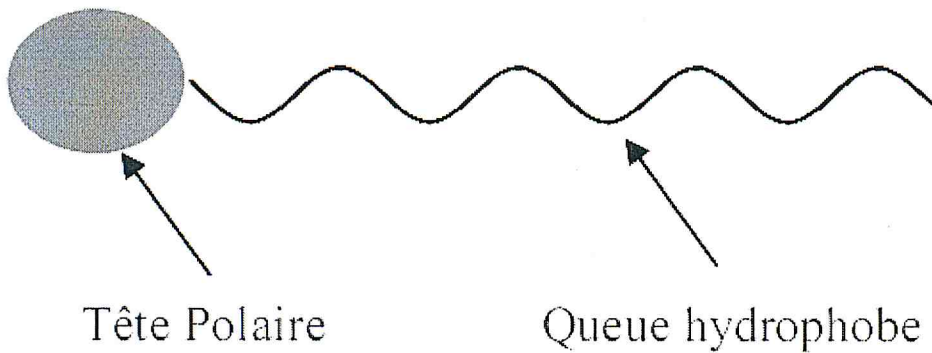


Figure (I-8) : représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives. Il existe une température, dite de Kraft, en dessous de laquelle ceux-ci ne sont pas solubles. Au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (cmc), ces molécules s'associent dans l'eau, pour former des agrégats, à dimensions colloïdes, que l'on appelle « micelles ». L'architecture d'une micelle est telle qu'à l'intérieure se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les têtes hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau (sauf pour les micelles inverses).

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II) l'adsorption

II-1-Généralité

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbât (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, Donc c'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas de l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [23-24].

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après Surface spécifique; Porosité; Nature de l'adsorbât, Polarité, pH, Température [25].

II. 1.1 : Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [26]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [27, 28, 29, 30]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

II. 1.2 : Adsorption physique (ou physisorption)

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 10 Kcal/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs Couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

II-2 : Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [31].

- ❖ L'adsorption par échange d'ion.
- ❖ L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- ❖ L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- ❖ L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (II-1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

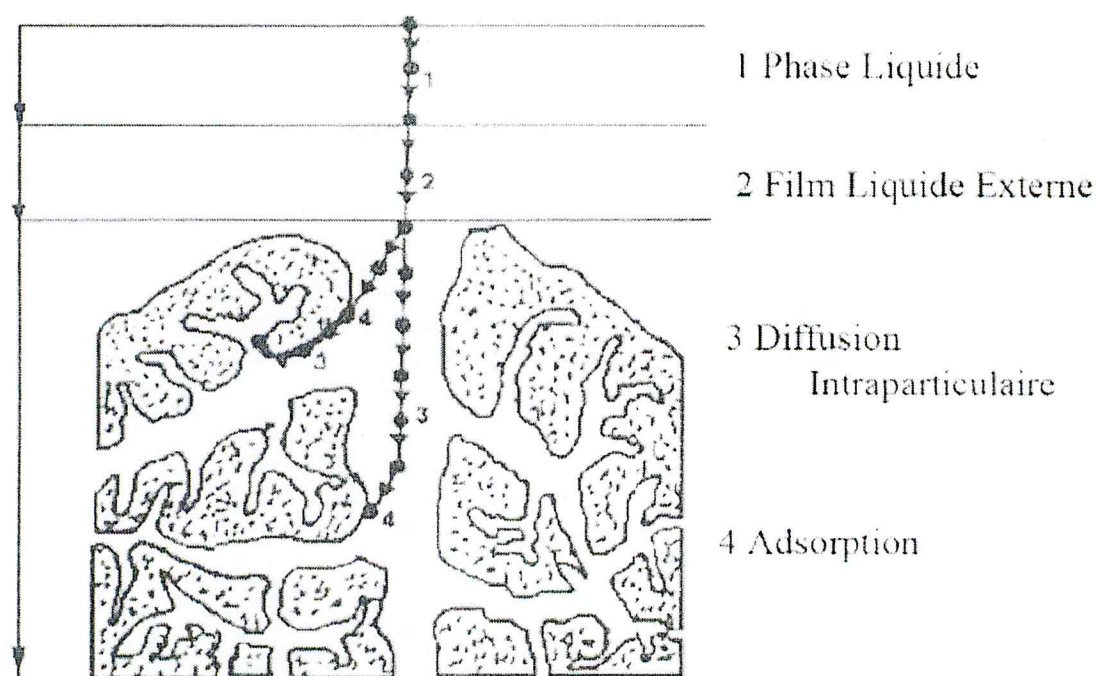


Figure (II-1): domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [31].

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

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

II-3-Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [32] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Où

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

V : Volume de solution (l).

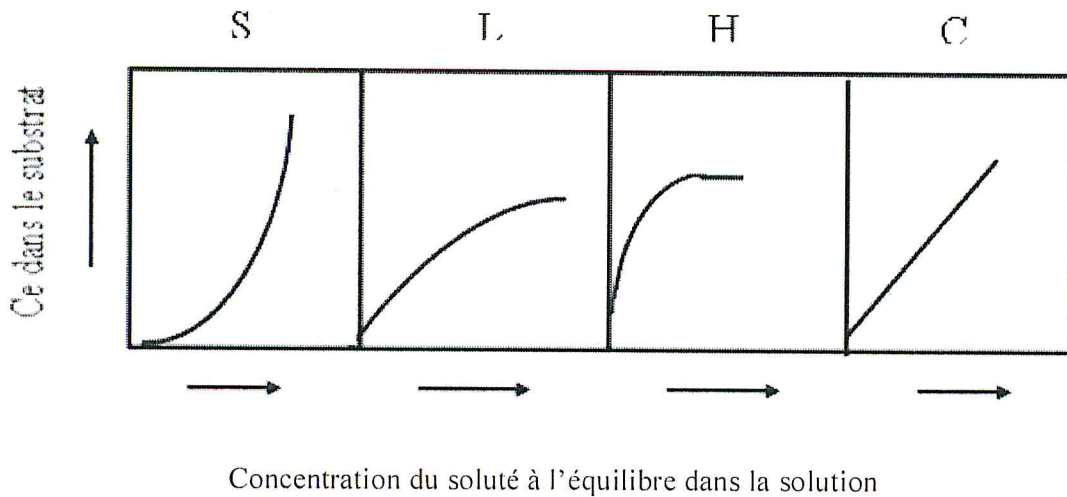
C_0 : Concentration massique de soluté (mg/l).

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

II.4 : Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.2) illustre la forme de Chaque type d'isothermes.



Figure(II.2): classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al. [33]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [33]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une Compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.4-1) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

II.4 -2. Isotherme de type «S»

L'isotherme de type -S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu décomposé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [34, 35].

Ce phénomène, d'adsorption par coopération [36] est également observé pour les surfactants [37-38]. La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux [39]. En effet, à basse concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

II.4-3. Isotherme de type «H»

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [40]

II-4-4. Isotherme de type « C »

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [41].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

II.5. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.5-1. Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir [42] permet de rendre compte des isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface 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.

$$Q_e = Q_m [K.C_e / (1+ K.C_e)]$$

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 : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K \cdot Q_m)$ ce qui permet de déterminer Q_m la quantité nécessaire pour couvrir toute la monocouche et K la constante d'adsorption désorption.

II.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [43]. Elle se présente sous la forme:

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

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [44]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$

II-6 : Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ✓ Séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ Séparations liquides : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions de sucre.
- ✓ Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, etc)

II.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- ❖ Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et Fonctions superficielles.
- ❖ Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- ❖ Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [46], [47]

II-8) les métaux lourds

✚ 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).

✚ plomb

✚ La toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental.

✚ Utilisations industrielles

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler.

Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [48]

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

Batteries plomb-acide; Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ; Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ; Verres et céramiques ; Gaines de câbles, Peintures.

✚ **Nickel :**

✚ **Toxicités du nickel**

Le nickel métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. En revanche, certains composés organiques comme le nickel tétracarbonyle sont extrêmement toxiques et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène. La cancérogénicité du nickel se manifeste essentiellement par inhalation. Les composés du nickel sont classés dans la catégorie 1 «cancérogènes pour l'homme» et le nickel métallique dans la catégorie 2B «cancérogènes possibles pour l'homme » par l'Agence internationale de recherche sur le cancer.

✚ **Domaine d'utilisation du nickel**

Le nickel trouve une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel.

- ✓ Une grande partie de la consommation du nickel sert à la production des alliages avec le cuivre, le fer, le magnésium, le zinc et le chrome.

Les alliages de nickel ont une grande résistance à la corrosion. Ils sont utilisés dans les circuits d'eau de mer entre autre dans les unités de dessalement d'eau de mer.

- ✓ Il est utilisé dans la fabrication de pièce de monnaie.
- ✓ On utilise le nickel dans d'autres domaines tel que :
- ✓ Revêtement électrolytique ou chimique.
- ✓ La préparation des catalyseurs utilisés pour l'oxydation et la réduction des produits organiques.

Chapitre III

Protocole expérimental

III.1. Synthèse de silice mésostructurée

❖ 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 [49].

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 dans la figure III.1:

[Sélectionnez la date]

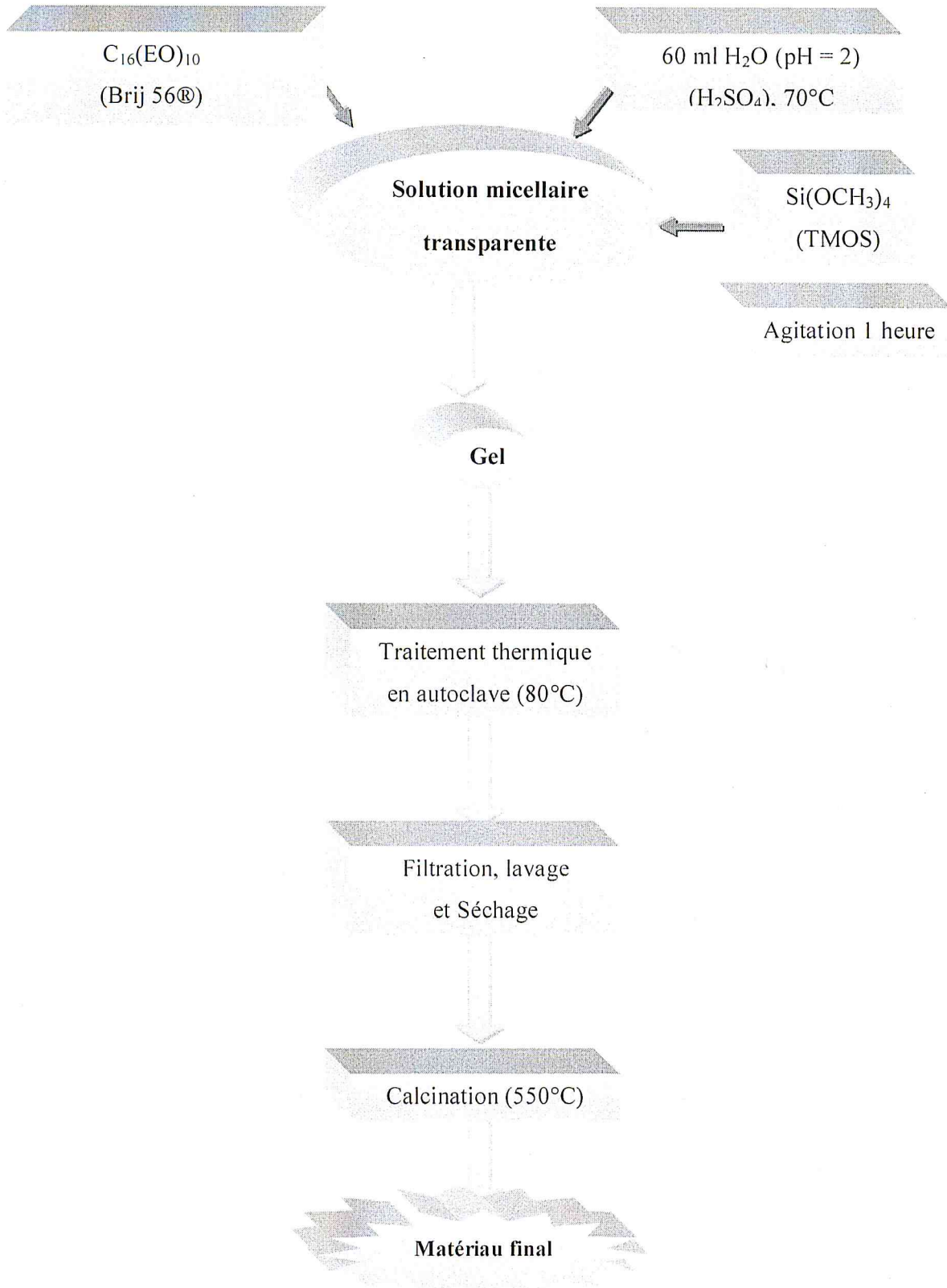


Figure III.1: Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés CMI-1 à l'aide d'un tensioactif non-ionique

III.2 Etude des isothermes d'adsorption

Cette étude consiste à établir des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} par le matériau CMI-1. Nous présentons les protocoles expérimentaux utilisés, puis nous étudions l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption : l'effet de temps, le pH, le rapport solide/liquide, effet de concentration.

III-2-1) Etude de la cinétique d'adsorption

➤ Plomb

Dans une série de flacons sombres placés dans un agitateur secoueur linéaire, on met 20 mg d'adsorbant et 10 ml de solution Pb^{2+} à 25 mg/l. La température est fixée à 25°C, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents. Ils sont ensuite filtrés et analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

➤ Nickel

Dans une série de flacons sombres placés dans un agitateur secoueur linéaire, on met 20 mg d'adsorbant et 10 ml de solution Ni^{2+} à 25 mg/l. La température est fixée à 25°C, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents. Ils sont ensuite filtrés et analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

III-2-2) Etude de l'influence de Quelques paramètres sur l'adsorption

A) Détermination du pH

➤ Plomb

Dans le même dispositif expérimental, on introduit 0,02 g de l'adsorbant dans 10 ml de solutions de Pb^{2+} à 25 mg/l, dans les mêmes conditions opératoires en faisant varier le pH de 2 à 10, pendant 20 minutes par la suite les solutions sont filtrées et analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

➤ Nickel

Même protocole que pour le plomb.

Chapitre IV

Résultats et discussions

B) Effet de masse

➤ Plomb

Dans une série de flacons sombres placés dans un agitateur secoueur linéaire, on met 10 ml de solutions de Pb^{2+} à 25 mg/l, on ajoute des quantités croissantes de l'adsorbant de 0,025 à 0,1 g. L'agitation se déroule à 200 tr/mn à température constante de 25°C et pH de 5,8 pendant 20 minutes, après équilibre ces derniers sont filtrés et analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

➤ Nickel

Même protocole que pour le plomb

C) Effet de la concentration

➤ Plomb

Dans le même dispositif expérimental, on introduit une quantité 0,02 g de l'adsorbant, puis on ajoute 10 ml de solution de Pb^{2+} à 25 mg/l, 20 mg/l, 15 mg/l, 10 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Après filtration la solution est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

➤ Nickel

Dans le même dispositif expérimental, on introduit une quantité 0,02 g de l'adsorbant, puis on ajoute 10 ml de solution de Ni^{2+} à 25 mg/l, 20 mg/l, 15 mg/l, 10 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Après filtration la solution est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique..

III-2-3) Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , K , $1/n$, K), a fin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

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

L'examen de ces spectres indique la présence des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . On observe des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques et des élongations antisymétriques (Tableau IV.1).
- les vibrations de déformation (δ) (Tableau IV.1).

Les figures IV.1 et IV.2 représentent respectivement les spectres IR du matériau CMI-1 avant et après calcination.

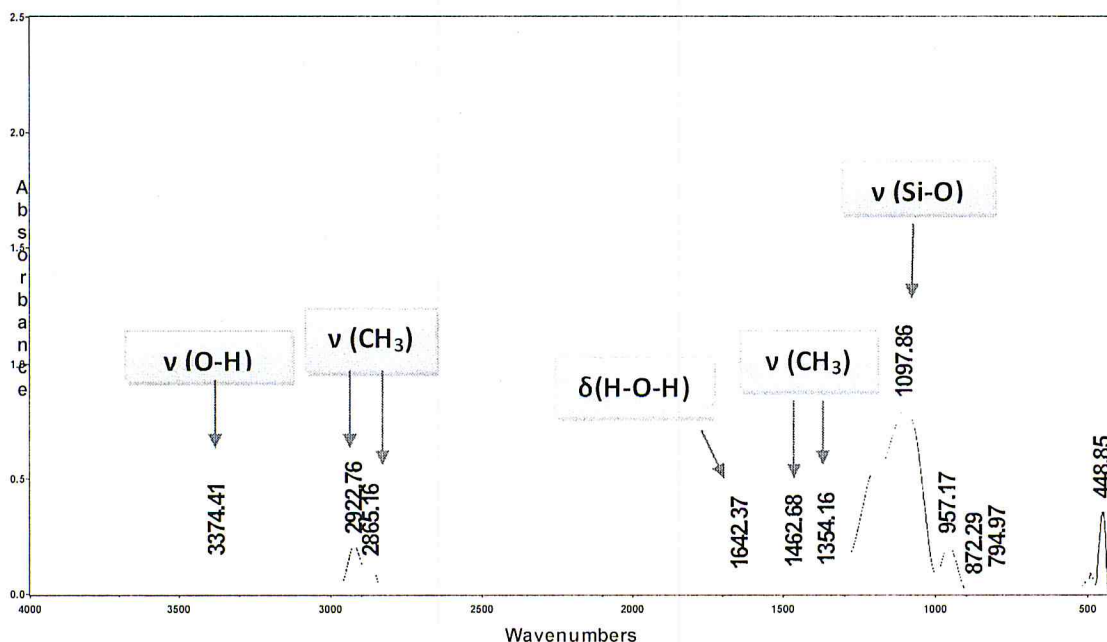


Figure IV.1: Spectre IR du matériau CMI-1 avant calcination.

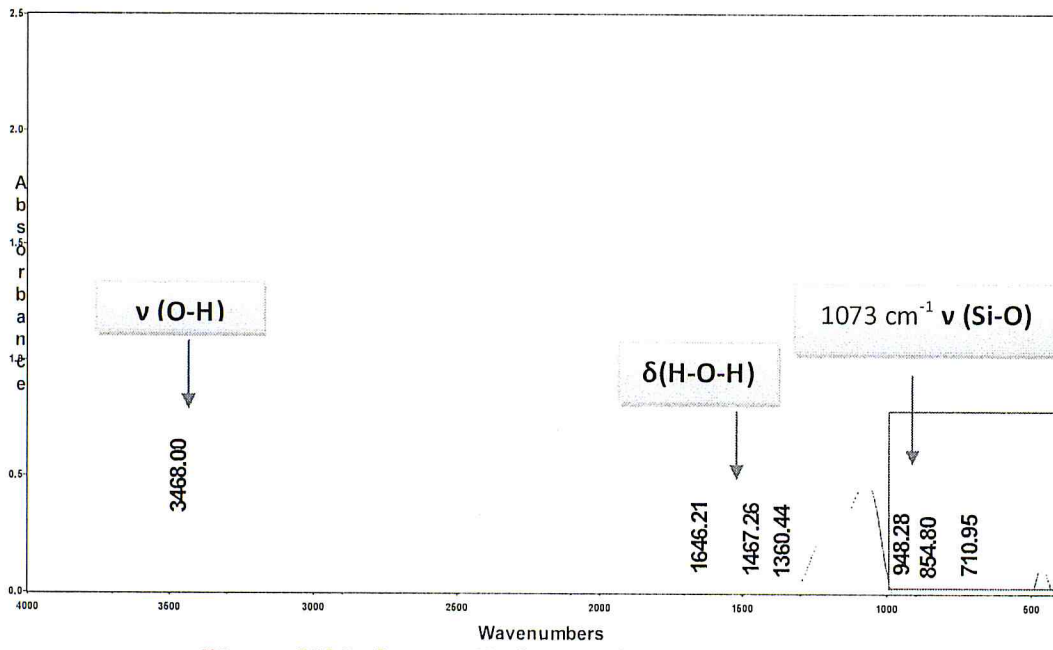
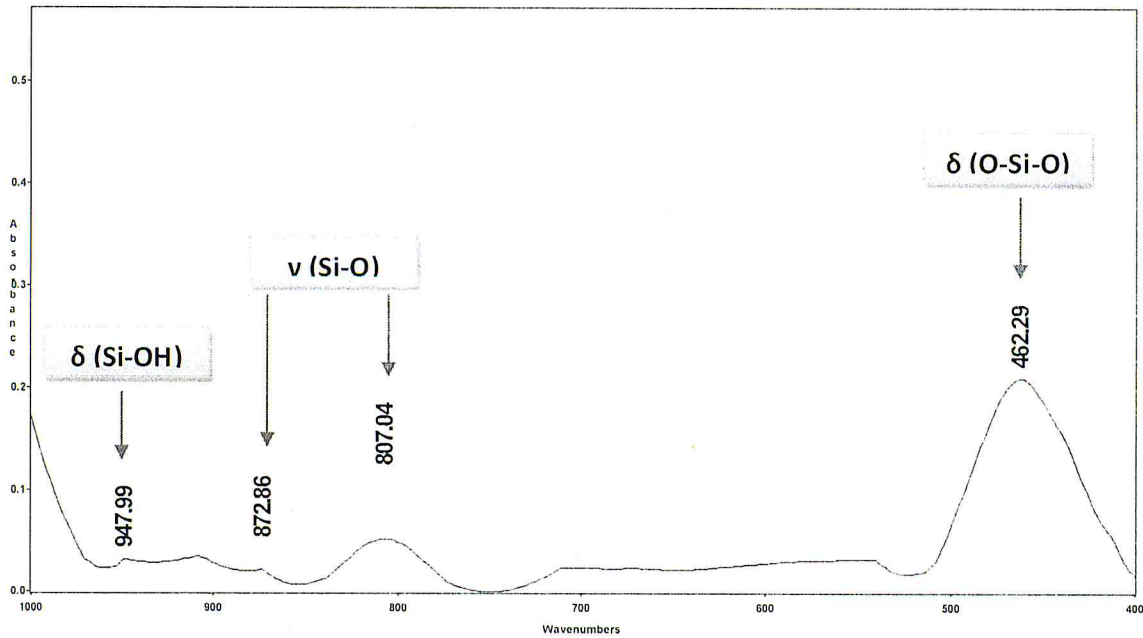


Figure IV.2: Spectre IR du matériau CMI-I après calcination.



Agrandissement



- Le spectre du CMI-1 non calciné (Figure IV.1), montre des bandes de vibration supplémentaires dues à la présence de l'agent structurant, le décaoxyéthylène cétyl éther $C_{16}(EO)_{10}$. Les bandes caractéristiques de ce dernier sont localisées à 1353, 1462, 2865 et 2922 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des groupes méthyle $-CH_3$ vers 1354 cm^{-1} , vibrations de déformation des groupes méthylène $-CH_2$ vers 1462 cm^{-1} et des vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des C-H aliphatique à 2865 et 2922 cm^{-1} .
- Le spectre du CMI-1 calciné (Figure IV.2) montre le même spectre de la Figure IV.1 sauf l'élimination des bandes de tensioactif (2865 et 2922 cm^{-1})

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

Nombre d'onde / cm^{-1}	Vibration
3300 – 3700	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H_2O) hors du plan
950 – 980	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4 Bande de déformation δ (Si-OH)
1097	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
872	ν (Si-O) symétriques des tétraèdres SiO_4
462	Bande de déformation δ (Si-O-Si)

IV.1.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X

La figure IV.3 représente le diffractogramme des rayons X aux bas angles d'échantillon CMI-1. 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 diffractogramme des rayons X indiquent que ce matériau est très ordonné et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

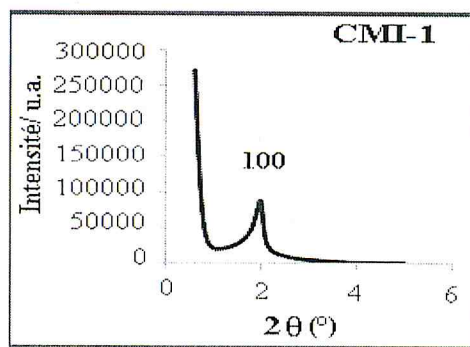


Figure IV.3: Diffraction des rayons X d'échantillons CMI-1.

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).

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

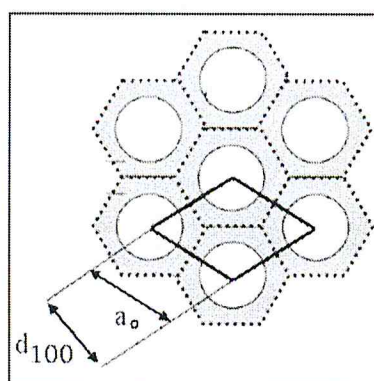


Figure IV.4: Schématisation de l'arrangement des pores [50].

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.

Le matériau montre 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.

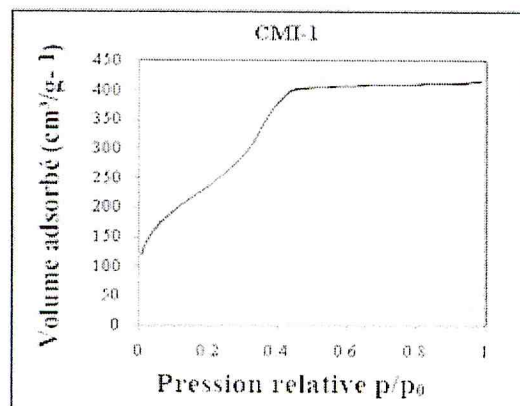


Figure IV.5: isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K pour un matériau silicique mésoporeux de type CMI-1.

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 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)
CMI-1	846	2,6

La surface spécifique de matériau CMI-1 présente une surface spécifique élevée est de 846 m²/g et diamètre de pores 2,6 (nm)

IV.2. Résultats d'adsorption du plomb(II) et nickel (II)

Une étude complémentaire sur l'adsorption du nickel et plomb sur le matériau CMI-1 est réalisée elle concerne la cinétique d'adsorption, l'effet de pH, effet de masse, effet de concentration et l'isotherme d'adsorption.

IV.2.1. Cinétique d'adsorption

Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont : masse de l'adsorbant égale 20 mg, volume de la solution de pb²⁺ égal 10 ml, la concentration initiale de 25 mg/g ; vitesse d'agitation de 200 tr/min et température ambiante de 25 °C . même condition pour le nickel sauf la concentration initiale égale 20 mg/g.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI-6.

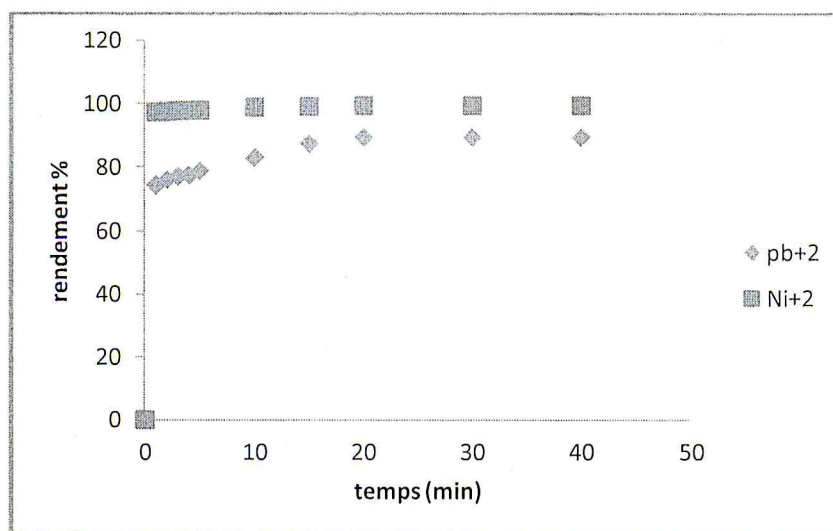


Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du pb²⁺ et du Ni²⁺ sur la CMI-1.

D'après la figure VI-6, le rendement de l'adsorption de solution de Pb^{+2} et de Ni^{2+} sur l'adsorbant (CMI-1) augmente avec le temps jusqu'à l'obtention d'un palier.

- Pour le Pb^{2+} le maximum du rendement d'adsorption est obtenu pour un temps de 20 min. Au-delà de cette durée, le rendement demeure constant (89,52%).
- Pour le Ni^{2+} le rendement d'équilibre est obtenu pour un temps très court.
- L'adsorbant (CMI-1) absorbe l'ion Ni^{2+} plus que l'ion Pb^{2+} .

IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du plomb (II) et nickel (II)

Pour bien décrire le processus d'adsorption du plomb et de nickel sur la CMI-1, les deux modèles pseudo-seconds et diffusion intraparticulaire ont été appliqués :

❖ Modèle de pseudo- second- ordre (Blanchard)

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

Avec :

- k_2 : constante de vitesse ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
- Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg \text{ g}^{-1}$).
- Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)
- t : temps (min)

La pente de la droite, si la linéarité est vérifiée et l'ordonné à l'origine nous donne la constante de vitesse d'adsorption k_2 ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) et l'inverse de l'ordonné à l'origine nous donne la vitesse initiale d'adsorption h ($mg/g \text{ min}$) en utilisant l'équation suivante:

$h = k_2 Q_e^2$. Si la linéarité n'est pas vérifiée alors la cinétique d'adsorption n'est pas du pseudo-second ordre [52].

La cinétique du pseudo-second ordre, pour l'adsorbant CMI-1, est illustrée sur les figures IV.7 et IV.8.

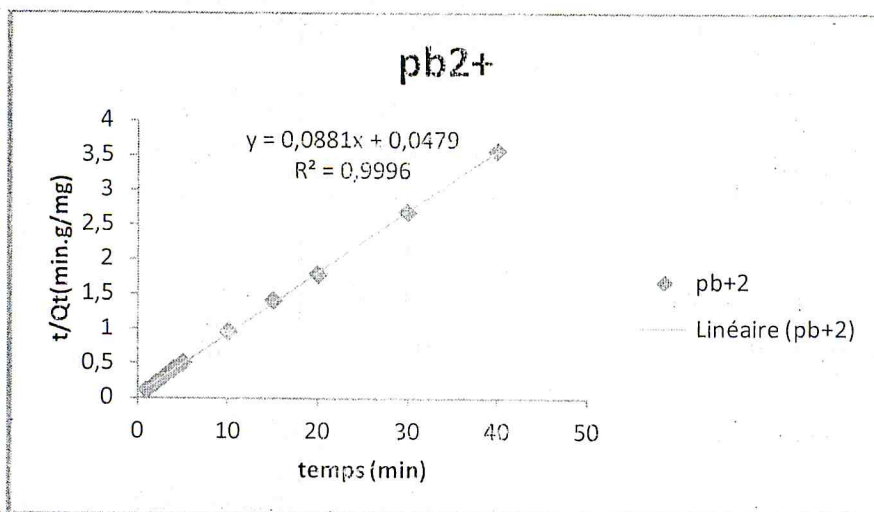


Figure IV.7: Cinétique du pseudo-second ordre du plomb sur la CMI-I

$[Pb^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6 et 200 tours/min.

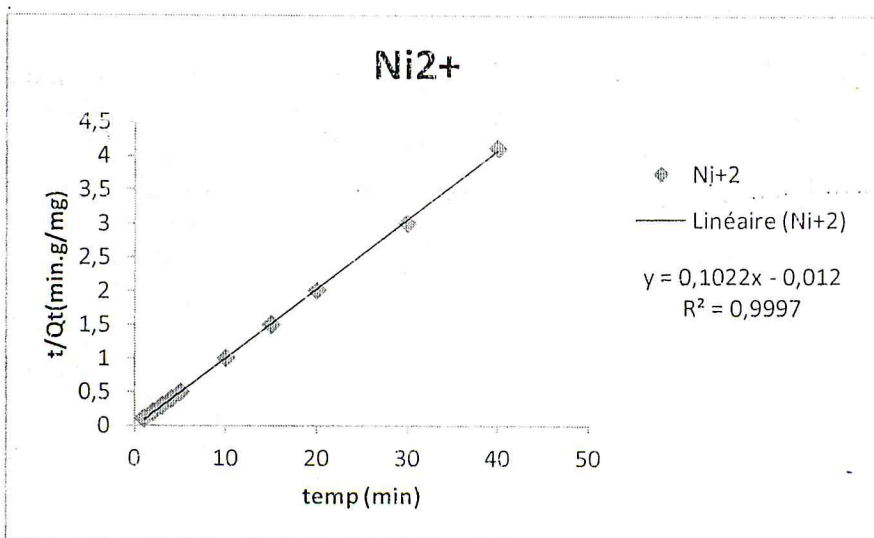


Figure IV.8: Cinétique du pseudo-second ordre du nickel sur la CMI-I

$[Ni^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6 et 200 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. 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-I sont regroupés dans le tableau IV.3, IV.4.

Tableau VI-3: Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du plomb par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
CMI-1	0.19	11.38	0.999

Tableau VI-4: Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du nickel par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
CMI-1	0.84	10	0,999

La constante de vitesse d'adsorption du Ni²⁺ sur le solide mésoporeux CMI-1 est quatre fois plus grande que celle de l'adsorption du Pb²⁺.

Ce résultat est tout à fait en accord avec la cinétique d'adsorption (paragraphe IV-1).

❖ Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire, qui est basé sur la théorie proposée par WEBER et MORRIS montre que la concentration en adsorbat (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_i) [52].

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

Avec :

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

C : constante

t : le temps de contact.

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 adsorbant.
- 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, $Q_t = K_i t^{1/2} + C$ aux données expérimentales, en traçant Q_t en fonction de $t^{1/2}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra- particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les courbes (figure IV.9 et IV.10) présentent des multilinéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} vers la surface des CMI-1 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.

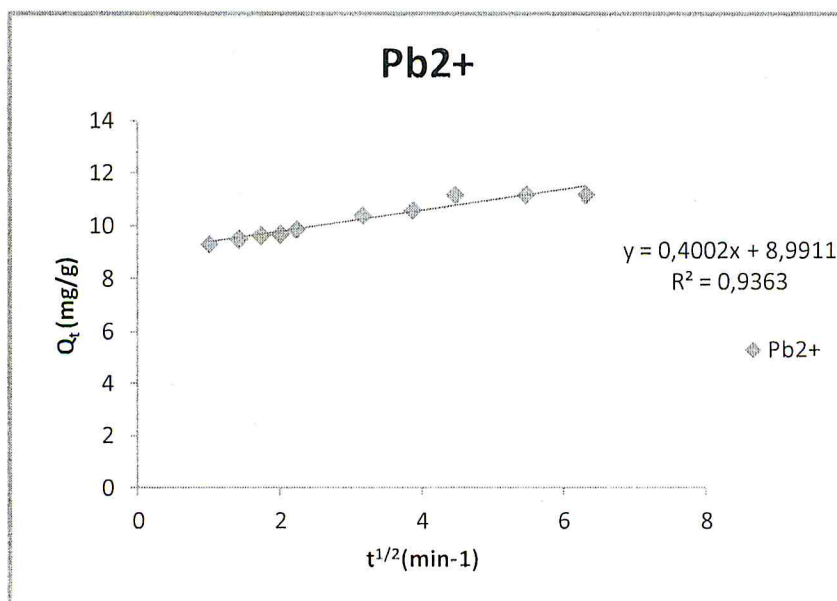


Figure IV.9 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du plomb sur la CMI-1

$[Pb^{2+}] = 35 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6 et 200 tours/min.

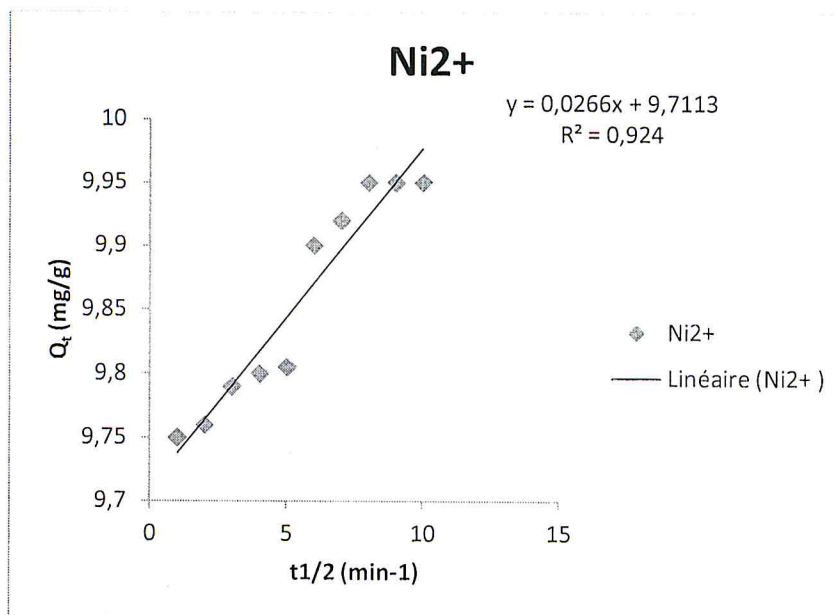


Figure IV.10 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du nickel sur la CMI-1

$[Ni^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
pH = 6 et 200 tours/min

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans les tableaux (IV.5, IV.6) ci-dessous:

Tableau IV.5: Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du plomb par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	$k_i \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	C	R^2
CMI-1	0.4	8.93	0,93

Tableau IV.6: Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du nickel par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	$k_i \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	C	R^2
CMI-1	0.026	9.71	0,92

IV-3 : Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme : le pH, la masse de l'adsorbant et effet de concentration.

➤ Effet du pH

le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption.

Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

Cinq valeurs de pH (2,4,6,8,10) sont utilisées. Les paramètres maintenus constants sont : temps de 20 min, vitesse d'agitation de 200 tr/min et température ambiante (pour le Pb^{2+} et de Ni^{2+}). les pH acide et basique sont obtenus par ajout d'acide chlorhydrique et d'une solution de soude respectivement.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI-11.

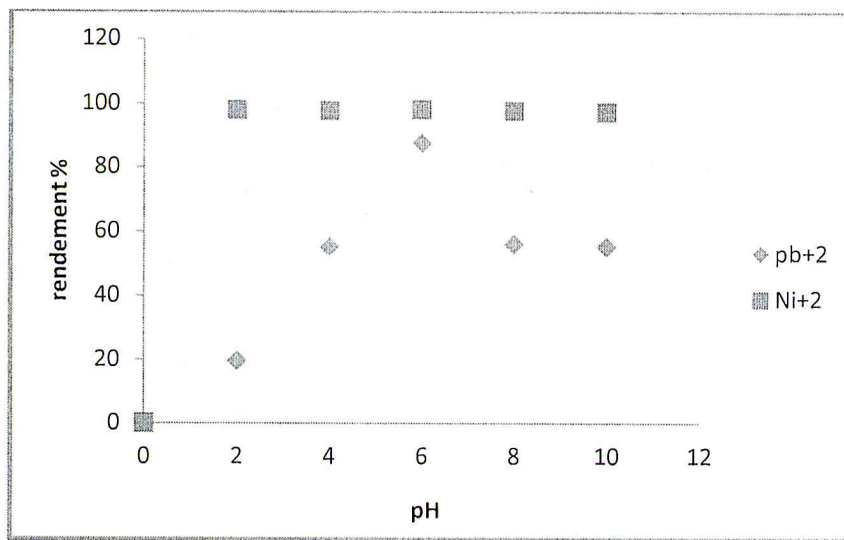


Figure IV.11: variation du rendement de l'adsorption en fonction de pH.

- l'adsorption des ions Pb^{2+} par la CMI-1 augmente de 0% à 87.52% , Puis diminue de 56% et 55.2 à pH de 8 et 10. Cette diminution est peut être due à la précipitation du métaux lourds.
- l'adsorption des ions Ni^{2+} par la CMI-1 augmente de 0% à 98.05 , Puis diminue de 97.60% et 97.65 à pH de 8 et 10. Cette diminution est peut être due à la précipitation du métaux lourds.

- La meilleure adsorption du Pb^{2+} et du Ni^{2+} à pH de 6, tel que le rendement de Pb^{2+} égale 87.52 %, et pour le Ni^{2+} de 98.05%.
- l'adsorbant (CMI-1) adsorbe l'ion Ni^{2+} plus que l'ion Pb^{2+} .
- **Effet du rapport solide- liquide (S/L)**

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence du rapport solide-liquide sur l'adsorption des ions Pb^{2+} par la CMI-1 sont : volume des solutions de Pb^{2+} égal à 10 ml, temps d'adsorption de 20 mn, vitesse d'agitation égale à 200 tr /min, pH de la solution 6 et température ambiante de 25°C. les masses en gramme de CMI-1 utilisées sont : 0.025,0.05,0.075,0.1,0.25,0.50.

L'étude de l'effet du rapport solide-liquide pour l'adsorption du Ni^{2+} est réalisée dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus représentés dans la figure VI-12.

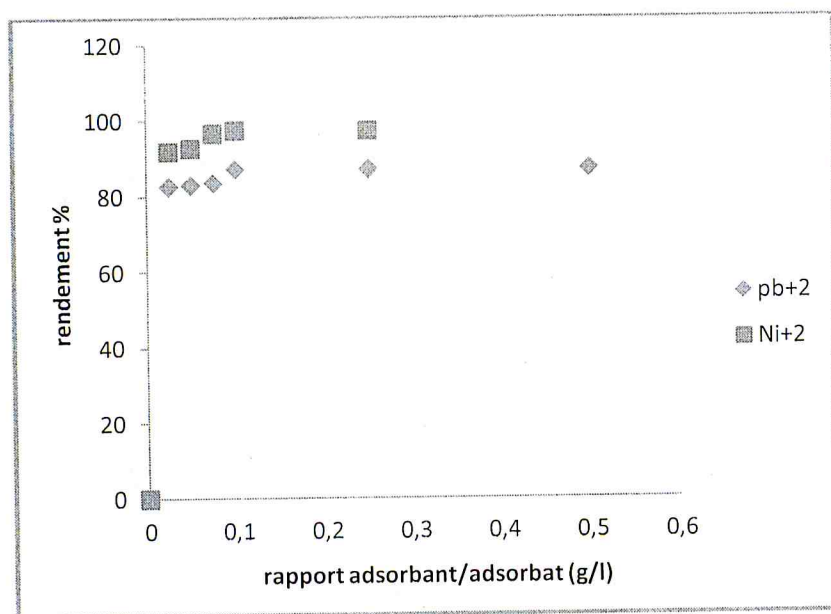


Figure IV.12: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat.

Les résultats donnés dans la figure VI-12 montrent que le rendement de l'adsorption de CMI-1 augmente de manière significative avec le rapport S/L. comme le volume des solution de Pb^{2+} et de Ni^{2+} utilisé au cours de chaque expérience est constant, ce rendement augmente donc avec la masse de l'adsorbant utilisé.

- ❖ Pour le Pb^{2+} le maximum du rendement d'adsorption est obtenu pour un temps de 20 min R égale 87.2 %.
- ❖ Pour le Ni^{2+} le maximum du rendement d'adsorption est obtenu pour un temps de 20 min R égale 97.5 %.
- ❖ La meilleure masse de l'adsorbant (CMI-1) de 0.1 g.
- ❖ l'adsorbant (CMI-1) absorbe l'ion Ni^{2+} plus que l'ion Pb^{2+} .

➤ Effet de concentration

L'étude de l'effet de la concentration des solutions du Pb^{2+} et de Ni^{2+} sur l'adsorbant a été réalisée en maintenant constante les paramètres suivants : masse de CMI-1 de 20 mg et le volume des solutions du Pb^{2+} et de Ni^{2+} de 10 ml. Ce travail est réalisé à pH de 6, les concentrations (ppm) des plomb(II) et de nickel(II) sont : 10, 15, 20, 25, 30.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI-13.

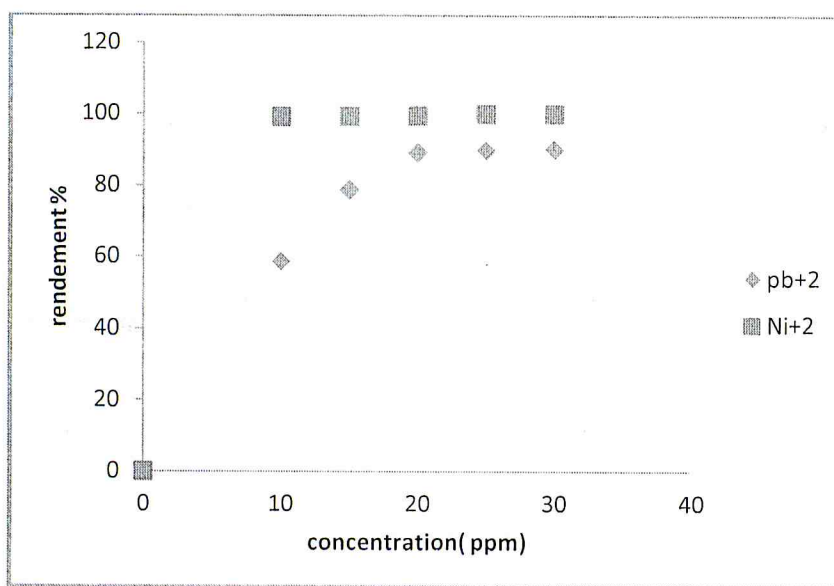


Figure IV.13: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration.

Les résultats obtenus et illustrés par la figure VI.13 montrent que le rendement de plomb(II) et de nickel(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du solution de Pb^{2+} et de Ni^{2+} jusqu'à l'obtention d'un pallier tel que :

- l'adsorption des ions Pb^{2+} par la CMI-1 augmente 0% à 90%.
- l'adsorption des ions Ni^{2+} par la CMI-1 augmente 0% à 98.05%.

IV-4 : Isotherme d'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption de solution de Pb^{2+} et Ni^{2+} sur l'adsorbant (CMI-1) nous avons représenté la variation la capacité d'adsorption (mg/g) en fonction de sa concentration à l'équilibre en (ppm).

Les résultats obtenus sont représentés dans les deux figures VI-14, VI-15 suivantes.

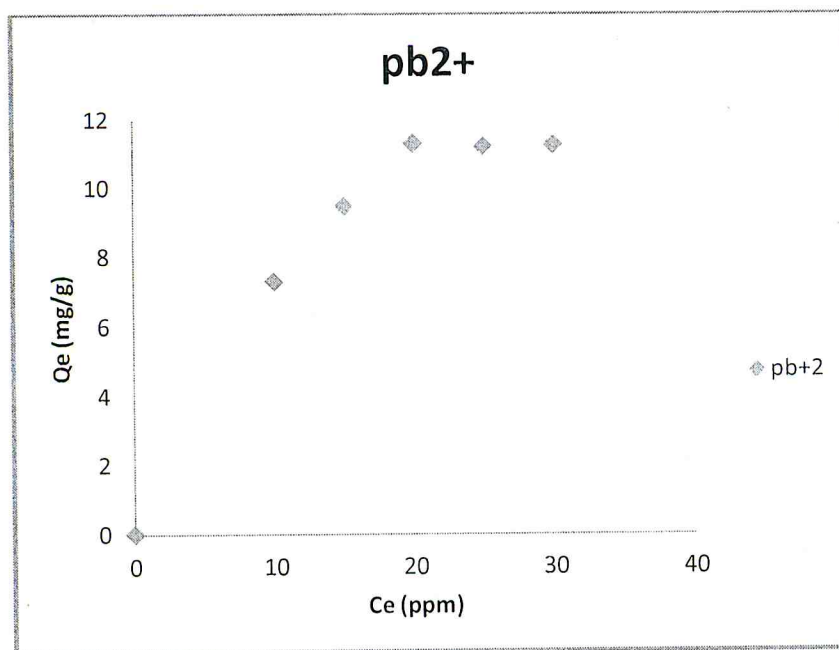


Figure IV.14: Isotherme d'adsorption des ions plomb (II) par la CMI-1
 $[Pb^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6$;
 2500 tours/min et $m_{\text{adsorbant}} = (20 \text{ mg})$

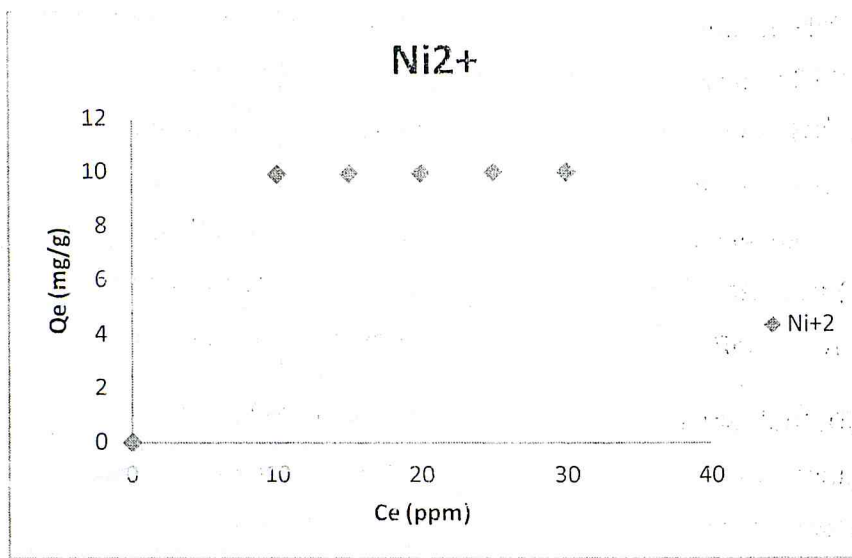


Figure IV.15: Isotherme d'adsorption des ions nickel (II) par la CMI-1

[Pb²⁺] = 20 mg/l ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ; T = 25 °C ; pH = 6 ;
2500 tours/min et m_{adsorbant} = (20 mg)

Discussion

Pour le plomb

L'isotherme d'adsorption du plomb sur le matériau CMI-1 est de **type L** (Figure IV.14). 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.

Pour le nickel

L'isotherme d'adsorption du nickel sur le matériau CMI-1 est de **type H** (Figure IV.15). Elle décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L.

IV. 5. Modélisations d'adsorption

Pour faire une modélisation mathématique de l'adsorption du plomb (II) et nickel (II) sur l'adsorbant (CMI-1), nous nous sommes choisis les deux modèles Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

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

Avec

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

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

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

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

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.

Les résultat obtenus sont représentés dans les deux figures (VI-16, VI-17) suivantes.

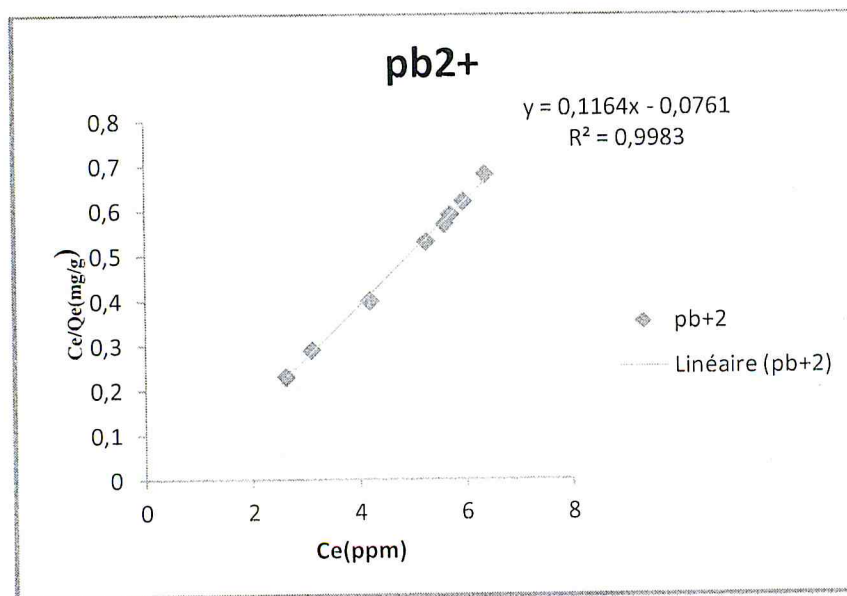


Figure IV.16: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de CMI-1.

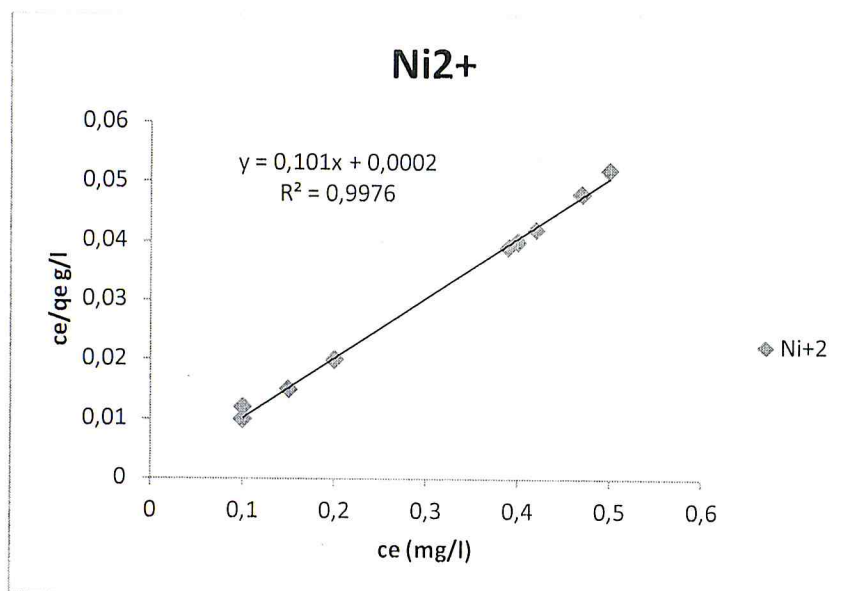


Figure IV.17: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de CMI-1.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans les tableaux (IV.7, IV.8) ci-dessous:

Tableau VI-7: Paramètres de langmuir pour l'adsorption du plomb par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre			
	R_L	Q_m (mg/g)	K_L	R^2
CMI-1	0.02	9.09	1.44	0,999

Tableau VI-8: Paramètres de langmuir pour l'adsorption du nickel par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre			
	R_L	Q_m (mg/g)	R^2	K_L
CMI-1	0.09	9.80	0,999	0.51

Discussion**Pour le plomb**

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 ($R^2 = 0,999$). La valeur calculée de R_L de 0,02 inférieur à 1, permet de conclure que l'adsorption de Pb^{2+} s'effectue favorablement sur le support CMI-1.

Pour le nickel

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 ($R^2 = 0,999$). La valeur calculée de R_L de 0,09 inférieur à 1, permet de conclure que l'adsorption de Ni^{2+} s'effectue favorablement sur le support CMI-1.

◆ *Modèle de Freundlich*

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

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

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

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

On trace la courbe $\text{Ln } Q_e = f(\text{Ln } C_e)$, on obtient une droite de la forme $y = Ax + B$ (figure VI.18, VI.19).

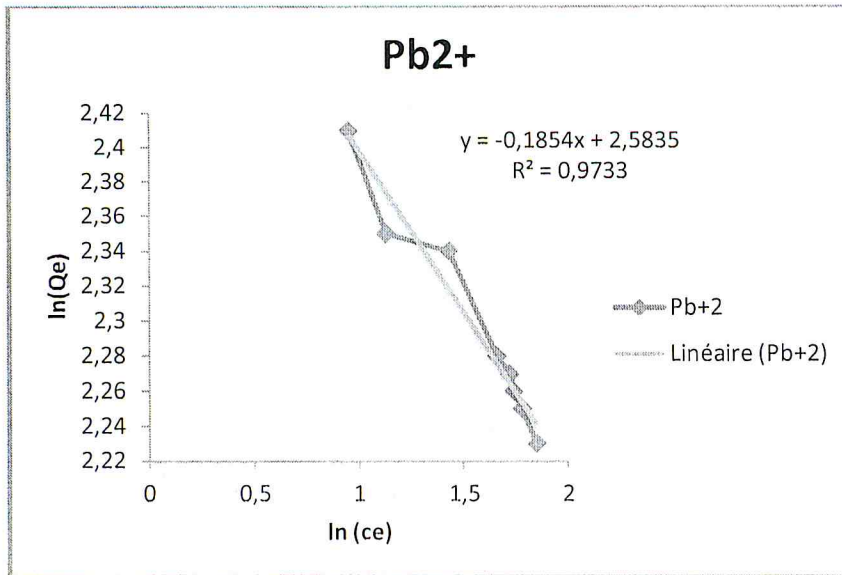


Figure IV.18: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de CMI-1.

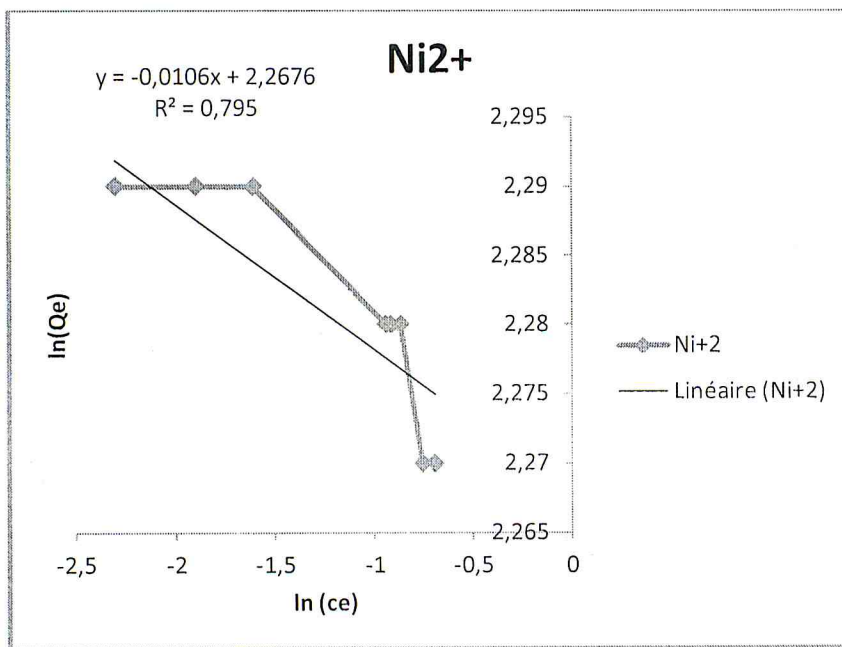


Figure IV.19: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de CMI-1.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans les tableaux (IV.9, IV.10) ci-dessous:

Tableau VI-9: Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du plomb par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	1/n	K _F	R ²
CMI-1	-0.18	13.19	0,97

Tableau VI-10: Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du nickel par la CMI-1.

Adsorbants	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	1/n	K _F	R ²
CMI-1	-0.10	9.58	0.79

Discussion

Pour les deux polluants inorganiques la valeur de 1/n de Freundlich est inférieure à 0, donc le modèle ne convient pas.

Conclusion

L'objectif de ce travail est la préparation de matériaux mésoporeux CMI-1 à l'aide de tensioactif non-ioniques de type de décaoxyéthylène cetyl éther [$C_{16}(EO)_{10}$].

Pour expliquer nos résultats de synthèse, nous nous sommes basés sur les deux principales techniques, à savoir la diffraction des rayons x et les mesures d'adsorption d'azote à 77k. Ces deux techniques complémentaires permettent de donner la structure et la texture de nos échantillons.

La spectroscopie IR est employée pour identifier les espèces présentes à la surface.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X indique que ce matériau est ordonné et possède des mésopores disposés en symétrie hexagonale caractérisés par la présence de trois pics correspondent respectivement aux réflexions (100), (110) et (200).

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau mésoporeux de surfaces spécifiques élevées et de diamètre de pore $846 \text{ m}^2/\text{g}$, 6.2 nm respectivement pour le solide CMI-1.

L'application de ce matériau à l'adsorption des ions plomb (II) et nickel (II), a été étudiée-à-fin de tester sa capacité de rétention vis-à-vis de ces métaux.

La cinétique de fixation des ions métalliques pour le support CMI-1 est rapide. Pour le Pb^{2+} et le Ni^{2+} le maximum du rendement d'adsorption est obtenu pour un temps de 20 min. Au-delà de cette durée, le rendement demeure constant ($R_{Pb^{2+}} = 89.52\%$?, $R_{Pb^{2+}} = 89.52\%$ et le Ni^{2+} le rendement d'équilibre est obtenu pour un temps très court. $R_{Ni^{2+}} = 98\%$).

La capacité d'adsorption du Pb^{2+} et Ni^{2+} sur l'adsorbant CMI-1 augmente avec l'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat.

Les modélisations de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont favorables pour le matériau CMI-1, la vitesse d'adsorption du nickel quatre fois plus rapide que celle du plomb.

Les isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} sur le matériau CMI-1 sont de type L et de type H respectivement.

Les isothermes d'adsorption du Pb^{+2} et Ni^{2+} sur l'adsorbant CMI-1, sont modélisées en utilisant les isothermes de Langmuir, mais pour le Freundlich il ne convient pas.

Références

bibliographiques

- [1] : K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYS-TEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure And Applied Chemistry*, 57, n.4, 603-619 (1985)
- [2] : L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3598-3627 (2005)
- [3] : D. Grosso, F. Cagnol, G.J. d'A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly, *Advanced Functional Materials*, 14, n.4, 309-322 (2004)
- [4] : <http://www.is2m.uha.fr/index.php?langue=fr&it1=rec&it2=pol&it3=eq1>
- [5] 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.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*. 279, 548 (1998).
- [8] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, 1995, 378, 366.
- [9] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, 1993, 261, 1299.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1816.
- [11] Sayari, A. et Hamoudi, S. "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials." *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.
- [12]: Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317.

- [13]: Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147.
- [14]: 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, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- [15]: Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 1995, 268, 1324.
- [16]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba. *Angewandte Chemie-International Edition* 2006, 45, 3216.
- [17]: Kresge, C.T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [18]: Gadenne, B., Hesemann, P., Moreau, J. J. E. *Chem. Commun.* (2004) 1768-1769.
- [19]: G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Intéraction et organisations moléculaires de solutions micellaires à l'interface solide liquide. Nature* 378 (1995) 366.
- [20]: Galarmeau, A. , Direnzo, F , Fajula, F, Mollo, L, Fubini , B, Ottaviani. F. *JOURNAL of colloids and interface science* 201, (1998), 105.
- [21]: Chen, F, Huang, L, Li. Q. *Chem. Mater.* (1997), 2685.
- [22]: Liu, P, Moudrakovski, I. L. Liu, J , Sayari. A. *Chem. Mater.* 9, (1997), 2513.
- [23]: [http : www.Sciences et Technologies des Poudres.com/ -Introduction.htm](http://www.Sciences et Technologies des Poudres.com/-Introduction.htm). 20 février 2012
- [24]: C.CREANGÃ (2007), 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, pp.8.
- [25]: E.ERRAIS (2011), 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, pp.
- [26] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [27]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: *Water traitement principales and design*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [28]: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.

- [29] : M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [30] : R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [31] : Flora S, Wetterhahn K.E. (1998)- Mechanisms of chromium métabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports, 7, 169 – 244.
- [32] : D.LEINEKUGEL-LE-COCQ (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), mémoire de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, pp.
- [33] : C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [34] : Pignatello, J.J, 2000, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, Adv, Agro, 69, 1-73.
- [35] : Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R, 1996, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, Environ, Sci, Technol, 30, 1145-1151.
- [36] : Hinz, C, 2001, Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99 (3-4), 225-243.
- [37] : Smith, J.A, Jaffe, P.R., Chiou, C.T, 1990, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, Environ, Sci, Technol, 24,1167-1172.
- [38] : Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U, 2004, Sorption of organic Compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, Appl, Clay, Sci, 24 (3-4), 159-166.
- [39] : Sposito, G, 1984, The Surface Chemistry of Solids. Oxford University Press, New York,USA.
- [40] : Tóth, J, 1995, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, J, Colloid, Int, Sci, 163 (2), 299-302.
- [41] : M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [42] : 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.

- [43] : R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31 (1980) 239-257.
- [44] : W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [45]: Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [46] : A.REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010.
- [47] : S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), Mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005.
- [48] : Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., van der Voet, E. Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).
- [49]: J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, Chem. Mater, 2001, 13, 3542.
- [50]: K. Szczodrowski, B. Prélot, 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] Emilian Koller, Aide- mémoire génie chimique, 3ème édition, 2009, p 408-409

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.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La FTIR a été utilisée dans ce travail pour vérifier la présence de fonctions chimiques sur les produits de réaction et confirmer ainsi leur formation. L'apparition ou la disparition de bandes de vibration sont le résultat de la formation de liaison ou la disparition de groupements fonctionnels.

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

Préparation des échantillons :

Les spectres FTIR ont été réalisés à partir de composés dispersés dans une pastille de KBr.

Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X sur poudres est une technique qui nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux, elle consiste à faire diffracter par une source fixe, un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau émit, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2 dhkl \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

$dhkl$ (Å) : la distance inter réticulaire d'un faisceau.

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

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

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

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

Afin d'effectuer cette analyse, les échantillons devraient être finement broyés et placés sur le porte-échantillon. La poudre subit une compression afin de présenter une surface plane et lisse. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) et dans le domaine des grands angles (diffraction des phases cristallines microporeuses). Dans le cas des matériaux mésoporeux, le balayage de (2θ) s'effectue en allant de 0° à 6° degrés. Tandis que dans le cas des grands angles, le domaine angulaire de (2θ) balayé varie de 20° à 50° .

La spectrométrie d'absorption atomique Avec flamme :

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire. Un apport d'énergie très important à l'aide d'une flamme conduit à une décomposition de l'échantillon à analyser.

La solution est pulvérisée dans une flamme où elle est transformée en vapeurs atomiques. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée, en général la lampe à cathode creuse. La cathode est constituée par un échantillon de l'élément à doser (Cu, Zn, Mg, Pb ...); bombardée par des atomes d'un gaz (argon ou hélium). Émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.

Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident liée à la concentration de l'élément considéré.

Pour des concentrations C faibles : $A = k C$

k est une constante de proportionnalité pour une température donnée et une longueur d'onde donnée.

Annexe 2:*Tableaux récapitulatifs des résultats d'adsorption***1. Tableau récapitulatif des résultats de la cinétique d'adsorption :**

t (min)	Pb ²⁺		Ni ²⁺	
	Rendement %	Q _e mg/g	Rendement %	Q _e mg/g
0	0	0	0	0
1	74.48	9,310	97,5	9,75
2	76.12	9,515	97,65	9,76
3	77.12	9,640	97,9	9,79
4	77.52	9,690	98	9,80
5	78.96	9,870	98,05	9,80
10	83.2	10,400	99	9,90
15	87.6	10,950	99,25	9,92
20	89.52	11,190	99,5	9,95
30	89.56	11,195	99,5	9,95
40	89.56	11,195	99,5	9,95

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

Pb^{2+}		Ni^{2+}	
t(min	t/ Qt	t min	t/ Qt
1	0,1	1	0,102
2	0,21	2	0,2
3	0,31	3	0,3
4	0,41	4	0,4
5	0,5	5	0,5
10	0,96	10	1,01
15	1,41	15	1,51
20	1,78	20	2,01
30	2,68	30	3,01
40	3,75	40	4,12

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

Pb ²⁺		Ni ²⁺	
t ½ (min)	Qt	t ½ (min)	Qt
1	9,31	1	9,75
1,41	9,51	1,41	9,76
1,73	9,64	1,73	9,79
2	9,69	2	9,8
2,23	9,87	2,23	9,805
3,16	10,4	3,16	9,9
3,87	10,59	3,87	9,92
4,47	11,19	4,47	9,95
5,47	11,19	6,32	9,95

4. Tableau récapitulatif des résultats du PH :

PH	Rendement %	
	Pb ²⁺	Ni ²⁺
0	0	0
2	19,6	97,85
4	55,24	97,6
6	87,52	98,05
8	56	97,6
10	55,2	97,35

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

Rapport adsorbant/adsorbat (g/l)	Rendement %	
	Pb ²⁺	Ni ²⁺
0	0	0
0,025	82,6	92
0,05	83,08	92,75
0,075	83,6	96,7
0,1	87,2	97,5
0,25	87,2	97,35
0,5	87,2	-

6. Tableau récapitulatif des résultats du concentration :

Concentration mg/l	CMI-I	
	Pb ²⁺	Ni ²⁺
0	0	0
10	58,62	99,05
15	78,76	99,25
20	89,08	99,4
25	89,76	99,95
30	90	99,96

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

Pb ²⁺		Ni ²⁺	
Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
0	0	0	0
10	7,29	10	9,9
15	9,48	15	9,92
20	11,3	20	9,94
25	11,22	25	9,99
30	11,25	30	9,99

8. Tableaux récapitulatifs des résultats de linéarité de Langmuir :

Pb ²⁺		Ni ²⁺	
Ce (mg/l)	Ce/Qe (mg/g)	Ce mg/l	Ce/Qe (mg/g)
6,38	0,68	0,5	0,052
5,97	0,62	0,47	0,048
5,72	0,59	0,42	0,042
5,62	0,57	0,4	0,04
5,26	0,53	0,39	0,039
4,2	0,4	0,2	0,02
3,1	0,29	0,15	0,015
2,62	0,23	0,1	0,01
2,61	0,23	0,1	0,01

9. Tableaux récapitulatifs des résultats de linéarité de Freundlich :

Pb^{2+}		Ni^{2+}	
Ln c_e	Ln Q_e	Ln c_e	Ln Q_e
1,85	2,23	-0,693	2,27
1,78	2,25	-0,755	2,27
1,74	2,26	-0,867	2,28
1,72	2,27	-0,916	2,28
1,66	2,28	-0,941	2,28
1,43	2,34	-1,609	2,29
1,13	2,35	-1,897	2,29
0,95	2,41	-2,302	2,29
0,95	2,41	-2,302	2,29