

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Extraction de la silice à partir des plantes, Elaboration des matériaux MCM-41 et leur valorisation dans l'adsorption des métaux lourds.**

**Présenté par :**

- GABSI Naila
- BENYOUCEF Mounia

**Encadré par :**

Mme : BOUCHENAFSA- SAIB Naima

**Co-Encadré par :**

Mme : KHELIF Meriem

**Promotion 2024**

## Résumé

Ce travail a pour objectif l'extraction de la silice à partir des plantes locales abondantes en Algérie, et sa valorisation en matériaux poreux organisés MCM-41 dans l'adsorption des métaux lourds. Il comporte deux volets.

Le premier est axé sur l'extraction par la méthode alcaline sol-gel de la silice à partir de deux plantes riches en silices. Puis à la synthèse d'un matériau mésoporeux de type MCM-41 de forme hexagonale à partir d'une source de silice naturelle et commerciale et d'un agent tensioactif (CTAB). Les matériaux poreux sont suivis par une caractérisation physico-chimique à savoir, la spectroscopie Infra Rouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX).

Le second volet est dédié à l'application des matériaux poreux organisé dans l'adsorption d'un métal lourd (cadmium) qui sera suivi par l'analyse de Spectroscopie d'Absorption Atomique.

**Mots clés :** plantes, MCM-41, matériau mésoporeux, silice, métaux lourds, sol-gel.

## ص خلم

يهدف هذا العمل إلى استخلاص السيليكا من النباتات المحلية المتوفرة بكثرة في الجزائر، وتثمينها في مواد مسامية منظمة MCM-41 في إدمصاص المعادن الثقيلة. يتكون هذا العمل من جزأين.

الأول يركز على استخلاص طريقة sol-gel القلوية للسيليكا من نباتين غنيين بالسيليكا. ثم إلى تصنيع مادة مسامية من النوع MCM-41 ذات شكل سداسي من مصدر السيليكا الطبيعية والتجارية ومادة خافضة للتوتر السطحي (CTAB)، يتبع المواد المسامية توصيف فيزيائي-كيميائي على وجه التحديد، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، انكسار الأشعة (DRX) X.

أما الجزء الثاني فقد خصص لتطبيق المواد المسامية المنظمة في إدمصاص المعدن الثقيل (الكاديوم) والذي سيتبعه تحليل مطيافية الامتزاز الذري.

الكلمات الدالة: النباتات، MCM-41، مادة مسامية، السيليكا، المعادن الثقيلة، سول جل.

## **Abstract**

This work aims to extract silica from local plants abundant in Algeria, and its valorization into organized porous material MCM-41 in the adsorption of heavy metals. This work has two parts.

The first focuses on extraction by the alkaline sol-gel method of silica from two plants rich in silica. Then to the synthesis of a mesoporous material of the MCM-41 type with a hexagonal shape from a source of natural and commercial silica and a surfactant (CTAB). The porous materials are followed by a physical-chemical characterization at namely, Infra-Red spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD).

The second part is dedicated to the application of organized porous materials in the adsorption of a heavy metal (cadmium) which will be followed by the analysis of Atomic Absorption Spectroscopy.

**Keywords:** plants, MCM-41, mesoporous material, silica, heavy metals, sol-gel.

## Remerciement

Au terme de ce travail qui a été effectué au laboratoire chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement de l'Université BLIDA1.

Nous tenons en premier lieu, de remercier **Dieu** le tout puissant de nos avoir accordés, le courage, la santé et la volonté afin de réaliser ce travail.

Notre haute gratitude et sincères remerciements à notre promotrice Mme Bouchenafa-Saib Naima. Nous vous remercions d'avoir cru en nos capacités, d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de nos travaux de mémoire en nous fournissant d'excellentes conditions logistiques. Nous garderons dans nos cœurs votre générosité, votre compréhension et votre efficacité. Nous avons beaucoup apprécié de travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Pour tout ce que vous nous avez donné, nous vous remercions très sincèrement.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre Co-promotrice **Mme khelif Meriem** pour avoir dirigé nos travaux avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'elle vous avait mis à notre disposition pour la réalisation de ce travail. Nous la remercions vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu nous fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Nous la remercions également pour la grande Confiance qu'elle nous a toujours témoignée. Avec son enthousiasme et son dynamisme, nous avons appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, nous la remercions pour son investissement quotidien dans son travail. Vraiment merci pour cette qualité d'encadrement si sérieuse et si consistante.

A notre responsable de l'option génie des procédés des matériaux Mme **Zermane Faiza** (Directrice de Laboratoire CPIMAE) qui était toujours à l'écoute avec nous en mettant tous les moyens nécessaires à notre disposition pour nous faciliter nos études pour sa disponibilité et ses encouragements merci.

Enfin, nos remerciements les plus vifs s'adressent également aux membres du jury, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

# Dédicaces 1

Ce modeste travail est dédié spécialement

À **ma** chère **maman**, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son amour et ses sacrifices.

À mon cher **papa** pour son amour et son dévouement.

« À vous, mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celle que je suis aujourd'hui. Aucune dédicace ne pourra exprimer mes respects, mes considérations et ma grande admiration pour vous. Puisse ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour »

À ma chère **grand-mère**

Tes douaa incessantes ont été ma force, tes bénédictions ont éclairé mon parcours. Que ce Mémoire soit le fruit de tes supplications, et témoigne de l'amour infini d'une grand-mère exceptionnelle.

À mes chers frères **Abderrahmane** et **Sofiane**, qui je le sais, ma réussite est très importante à leurs yeux. Que Dieu vous garde pour moi.

À mon binôme **Naila**

Neuf années se sont écoulées depuis que nos chemins se sont croisés. Neuf années remplies de rires, de larmes, de défis surmontés ensemble. À travers les hauts et les bas, ton amitié a été ma boussole, me guidant à travers les méandres de la vie.

**Aujourd'hui, en tournant cette page de notre vie étudiante**

Je te dédie ses mémoires, témoignages de notre parcours, de nos rires, de nos combats. Puisseons-nous continuer à écrire notre histoire, main dans la main, créant de nouveaux souvenirs inoubliables.

## **Dédicace 2**

Je dédie ce modeste travail à :

### **À ma très chère mère**

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit.

Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles. Que Dieu te guérisse et te préserve.

### **À mon très cher père**

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

### **À mes chères sœurs Rania et Nachwa**

Ceux que Dieu m'a donné la bénédiction d'avoir dans ma vie. Vos encouragements pour moi, vos oreilles attentives et vos mots réconfortants me rendent la vie plus facile, merci d'être là pour moi.

### **À mon frère Billel et mon beau-frère Hamza**

À tous les moments passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apportée. Vous m'avez soutenu, réconforté et encouragé.

Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

### **À mes neveux Zaid et Siradj-eddine**

Avoir des neveux est le plus beau cadeau qu'une sœur puisse vous faire. Vos petites mains, vos enthousiasmes, vos sourires, vos yeux brillants sont incomparables. Vous avez apporté beaucoup de bonheurs à notre famille. Je vous aime.

### **À mon binôme Mounia**

Tous ces moments à passer à côtés de toi, ces moments si précieux qui restent gravés dans ma mémoire. J'espère que Dieu préserve notre amitié car le futur sans toi est même pas envisageable, mon âme est liée à la tienne, je crois en nous.

Je te promets de ne jamais lâcher ta main.

# Table des Matières

<b>Introduction Générale</b> .....	13
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>15</b>
I. La Silice .....	13
I.1 Définition de la silice.....	13
I.2 L'historique de la silice .....	14
I.3 Structure de la silice .....	14
I.4 Les types de la silice .....	15
I.5 Source de la silice .....	15
I.6 Propriétés essentielles de la silice.....	16
I.7 Applications de la silice.....	16
I.8 Méthode d'extraction de la silice.....	17
I.9 La biomasse .....	17
II. Les matériaux mésoporeux.....	18
II.1 Les matériaux poreux .....	18
II.2 Les types des matériaux poreux.....	18
II.3 Matériaux mésoporeux .....	19
II.4 Historique des matériaux mésoporeux .....	19
II.5 Les principaux matériaux mésoporeux.....	19
II.6 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux .....	21
II.7 Applications des matériaux mésoporeux .....	22
II.8 Les tensioactifs .....	23
II.9 Les MCM-41 .....	25
III. Les métaux lourds .....	26
III.1 Définition des métaux lourds .....	26
III.2 Classification des Métaux lourds .....	27
III.3 Espèce étudiée le cadmium .....	28
III.4 Utilisations de cadmium .....	28
III.5 Effet de toxicité de cadmium sur la santé humaine et l'environnement .....	29
IV. Phénomène d'adsorption .....	29
IV.1 Définition d'adsorption .....	29
IV.2 Différents types d'adsorption.....	30
IV.3 Le mécanisme d'adsorption d'un métal lourd .....	30
IV.4 La modélisation de la cinétique d'adsorption .....	31
IV.5 La classification des isothermes d'adsorption .....	32
IV.6 La modélisation des isothermes d'adsorption.....	33
IV.7 Application des silicates mésoporeuse (MCM-41) dans l'adsorption .....	34
<b>CHAPITRE II : Matériels Et Méthodes</b> .....	<b>35</b>
I. Matériels utilisés .....	36
II. Produits utilisés .....	36
III. Partie expérimentale .....	37
III.1 Préambule .....	37
III.2 Préparation du silicate de sodium .....	39
III.3 Synthèse de la MCM-41 .....	39

III.4	Application à l'adsorption.....	41
IV.	Technique de caractérisation .....	44
IV.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	44
IV.2	Spectroscopie Infra Rouge à transformée de fourrier (IRTF).....	44
IV.3	Point de charge nulle PZC .....	45
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>		<b>47</b>
I.	Caractérisation physico-chimique.....	48
I.1	Silice extraite de Biomasse SiO <sub>2</sub> .....	48
I.2	Caractérisation de silice mésoporeuse MCM-41 .....	50
II.	Résultat d'adsorption du cadmium sur le MCM-41 .....	54
II.1	Courbe d'étalonnage de cadmium Cd <sup>2+</sup> .....	54
II.2	Cinétique d'adsorption .....	55
II.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium.....	56
II.4	Effet de quelques paramètres sur l'adsorption .....	57
II.5	Détermination de l'isotherme d'adsorption.....	59
II.6	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	59
<b>Conclusion.....</b>		<b>62</b>

## Liste des Figures

<b>Figure I.1:</b> la slice .....	13
<b>Figure I.2:</b> Motif de base de la silice. ....	14
<b>Figure I.3:</b> Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe.....	15
<b>Figure I.4:</b> Source de biomasse.....	18
<b>Figure I.5:</b> Classement des solides poreux en fonction de leur diamètre de pores. ....	19
<b>Figure I.6:</b> les différentes phases des matériaux M41s.....	20
<b>Figure I.7:</b> Voies de synthèse possible pour la synthèse de MCM-41 ou SBA-15 .....	21
<b>Figure I.8:</b> Représentation schématique d'une molécule de tensio-actif.....	24
<b>Figure I.9:</b> Représentation schématique de MCM-41.....	25
<b>Figure I.10:</b> Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux. ....	26
<b>Figure I.11:</b> Classification périodique des éléments.....	27
<b>Figure I.12:</b> Phénomène d'adsorption. ....	30
<b>Figure I.13:</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al .....	32
<b>Figure II.1 :</b> Protocole de préparation de la plante (A) et la plante (B).....	37
<b>Figure II.2:</b> Dispositif du reflux.....	38
<b>Figure II.3:</b> Début de formation de gel.....	38
<b>Figure II.4:</b> Gel de silice après neutralisation.....	38
<b>Figure II.5:</b> Lavage de la silice après le séchage. ....	39
<b>Figure II.6:</b> l'ajustement de pH.....	39
<b>Figure II.7:</b> réacteur autoclave hydrothermique. ....	40
<b>Figure II.8:</b> Protocole de la synthèse de MCM-41 à base d'une source commerciale. ....	41
<b>Figure II.9:</b> flacons contenant les solutions.....	46
<b>Figure III.1:</b> spectre de diffraction des rayons X de la silice obtenue à partir de la plante A ....	48
<b>Figure III.2:</b> spectre de diffraction des rayons X de la silice obtenue à partir de la plante B ....	48
<b>Figure III.3:</b> spectre FTIR de la plante A .....	49
<b>Figure III.4:</b> spectre FTIR de la plante B .....	50
<b>Figure III.5:</b> spectre structurelle de mcm41 à partir d'une source commerciale .....	50
<b>Figure III.6:</b> spectre structurelle de mcm41 à partir de la plante A.....	51
<b>Figure III.7:</b> spectre structurelle de mcm41 à partir de la plante B.....	51
<b>Figure III.8:</b> spectre IRTF de MCM41 commercial. ....	52
<b>Figure III.9:</b> spectre IRTF de MCM41 à partir de la plante A. ....	52
<b>Figure III.10:</b> spectre IRTF de MCM41 à partir de la plante B .....	52
<b>Figure III.11:</b> point de charge nulle.....	54
<b>Figure III.12:</b> la courbe d'étalonnage de cadmium. ....	54
<b>Figure III.13:</b> cinétique d'adsorption du Cd <sup>2+</sup> sur MCM41. ....	55
<b>Figure III.14:</b> cinétique de pseudo premier ordre. ....	56
<b>Figure III.15:</b> cinétique de pseudo second ordre. ....	57
<b>Figure III.16:</b> Effet de ph de la solution de cadmium. ....	58
<b>Figure III.17:</b> variation de rendement d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant. ....	58
<b>Figure III.18:</b> isotherme d'adsorption de cadmium par mcm41.....	59
<b>Figure III.19:</b> Linéarisation par le modèle de Langmuir. ....	60
<b>Figure III.20:</b> Linéarisation par le model de Freundlich .....	61

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> les caractéristiques de la silice .....	13
<b>Tableau I.2:</b> propriété physico-chimique de cadmium .....	28
<b>Tableau II.1:</b> les différents produits utilisés. ....	36
<b>Tableau II.2:</b> les différentes bandes de vibrations des MCM-41. ....	45
<b>Tableau III.1:</b> les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de types MCM-41 commercial et bio MCM41 (plante A et B) .....	53
<b>Tableau III.2:</b> Les paramètres de pseudo seconde ordre .....	57
<b>Tableau III.3:</b> les constantes de Langumir. ....	60
<b>Tableau III.4:</b> les constantes de Freundlich. ....	61

## La Liste des Abréviations

**BET** : la théorie Brunauer, Emmett et Telle.

**CTAB** : bromure cétrimonium.

**COV** : Composé Organique Volatil.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**HMS** : Hexagonal Mesoporous Silica.

**IRTF** : infra Rouge à transformée de Fourier.

**IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.

**LCTA** : approche par matrice à cristaux liquide.

**MCM**: Mobil Composition of Matter.

**M41S** : matériaux mésoporeux nanostructures.

**MTS** : Micelle Templated Silica.

**MSU** : Groupe de Matériaux découverts à Michigan State University.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

**Pzc** : point de charge nulle.

**PEO** : polyéthylène Oxyde.

**Sol-gel** : solution-gélification.

**SBA** : Santa Barbara Amorphe.

**Saa** : Spectrophotométrie d'absorption atomique.

**TMB**: triméthyl benzène.

**TEOS**: Tetra Ethyl Ortho Silicate.

# Introduction Générale

Face aux défis environnementaux actuels, la recherche de solutions durables pour la gestion des déchets et la dépollution représente un enjeu primordial. La valorisation de ressources naturelles renouvelables telles que l'extraction de la silice à partir d'une biomasse agricole offre des perspectives prometteuses. [1]

La découverte des premiers solides mésoporeux, par les chercheurs de la société Mobil Oil en 1992, a considérablement bouleversé la science des corps poreux. De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Mater). [1]

Ce dernier est constitué par une charpente à base de silice et présente un arrangement hexagonal quasi régulier de méso pores cylindriques, en plus d'une distribution en taille de pores étroits, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption non négligeables et une bonne stabilité thermique. Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées. [2]

Les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau permettent de percevoir leur utilisation dans divers domaines comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie.

Par ailleurs, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Parmi les éléments traces métalliques qui affectent le sol et l'eau, le cadmium (Cd) est considéré comme l'un des polluants métalliques les plus importants en raison de sa grande mobilité dans le sol, les plantes et les systèmes aquatiques.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des métaux lourds. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination tandis que les matériaux mésoporeux sont les adsorbants les plus communément employés.

L'objectif de ce mémoire vise à explorer le potentiel de la silice extraite de la biomasse pour l'élaboration de matériaux méso poreux innovants, et à évaluer leurs performances dans l'adsorption des métaux lourds. Une approche interdisciplinaire alliant la chimie des matériaux, la

science des procédés et l'ingénierie environnementale seront adoptées afin d'optimiser la synthèse de ces matériaux et d'étudier leurs propriétés structurales, texturales et leur capacité d'adsorption, dans cette étude, nous adopterons la démarche suivante :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré à une partie bibliographique où on a rassemblé des généralités décrivant la silice, les matériaux mésoporeux, le polluant organique le cadmium et le phénomène d'adsorption.

- Le deuxième chapitre, est présenté les matériels utilisés dans le cadre de cette étude, Les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivent sont largement détaillés pour une bonne quantification des résultats obtenus, Sans omettre d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser le matériau adsorbant.

- L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et des perspectives.

**CHAPITRE I :**  
**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## I. La Silice

### I.1 Définition de la silice

La silice est un minéral d'une grande dureté, blanc ou transparent qui est présent en très grande quantité dans l'écorce terrestre. En effet, c'est une composante majeure des roches, des minerais et du sable. Le nom silice ou dioxyde de silicium comprend une grande classe de produits avec la formule générale (brute)  $\text{SiO}_2$ . Est composée de l'enchaînement de tétraèdres liés entre eux. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline. [3]



**Figure I.1: la silice**

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques de la silice (dioxyde de silicium), telles que sa structure cristalline, sa dureté, son point de fusion.

**Tableau I.1: les caractéristiques de la silice. [4]**

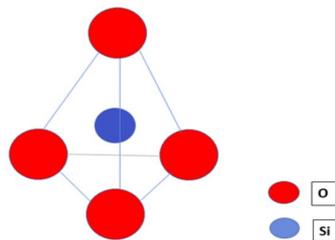
Nom IUPAC	Dioxyde de silicium
Apparence	Poudre de couleur blanche
Formule brute	$\text{SiO}_2$
Masse molaire	$60,0843 \pm 0,0009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ O 53,26 %, Si 46,74 %
T° fusion	$1650 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 75 \text{ }^\circ\text{C})$
T° ébullition	$2230 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse volumique	$2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
pH	Neutre

## I.2 L'histoire de la silice

La Silice, est connue depuis l'Antiquité. D'ailleurs, les alchimistes considéraient la silice comme un élément à part entière du fait qu'il est très abondant dans les minéraux. Le silicium sera isolé pour la première fois par le scientifique Jöns Jacob Berzelius en 1823 mais il faudra attendre 1854 pour que le scientifique Henri Sainte-Claire Deville obtienne du silicium sous sa forme cristalline. [5]

## I.3 Structure de la silice

La silice, ou dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), est un composé chimique composé d'un atome de silicium lié à deux atomes d'oxygène. [3]



**Figure I.2: Motif de base de la silice.**

La Structure de la silice est constituée d'un réseau tétraédrique d'atomes de silicium et d'oxygène. Chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium. Cette structure est très forte et stable, ce qui donne à la silice ses nombreuses propriétés uniques.

IL existe deux formes principales de silice :

### I.3.1. La silice cristalline

La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques qui sont limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique comme le quartz, la cristobalite et la tridymite. [6]

### I.3.2. La silice amorphe

C'est tout à fait le contraire pour les silices cristallines dues à l'arrangement aléatoire des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les

propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité comme dans les verres de silice. [6]



Figure I.3: Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe.

#### I.4 Les types de la silice

##### I.4.1. Les silices naturelles

Les silices naturelles sont abondamment présentées à l'état naturel dans des minéraux tels que le quartz (sable, grès, granit, roches magmatiques.....), la tridymite ou la cristobalite ou amorphe, dans des plantes comme le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. [7]

##### I.4.2 Les silices synthétiques

Les silices employées dans le cadre d'applications chimiques et physiques sont synthétiques et sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une aire spécifique (de 30 jusqu'à 1500 m<sup>2</sup>/g) et une surface active beaucoup plus importante que les silices cristallines. [7]

#### I.5 Source de la silice

La silice peut être obtenue à la fois à partir de sources végétales ou minérales.

La source de silice minérale se trouve principalement dans le sable, les roches ignées et métamorphiques, ainsi que le quartz. Le sable est la source la plus courante de silice minérale, car il est principalement composé de grains de silice. Le quartz, quant à lui, est une forme cristalline pure de silice et constitue l'une des sources les plus pures de silice minérale. Les roches telles que le granite et le grès contiennent également une quantité significative de silice.

La source de silice végétale provient de plantes et de diatomées sous la forme d'acide ortho silicique. Les plantes accumulent naturellement de la silice dans leurs tissus pour renforcer leur structure. Certaines plantes, comme la prêle, la canne à sucre, sont particulièrement riches en silice.

Les diatomées, quant à elles, sont des micro-organismes marins qui sécrètent des coquilles de silice. Les dépôts de diatomées, formés au fil du temps, peuvent être extraits pour obtenir de la silice végétale.

Cette forme de silice végétale est entièrement naturelle et est considérée comme la meilleure source de silicium, car elle est facilement reconnue et assimilée. [8]

### **I.6 Propriétés essentielles de la silice**

- La silice a un coefficient de dilatation particulièrement ( $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), ce qui explique une résistance aux chocs thermiques exceptionnelle.
- Sa durabilité chimique est très bonne (sauf acide fluorhydrique HF).
- Les propriétés électriques sont bonnes (faible constante diélectrique et faibles pertes diélectriques).
- Du point de vue optique, la silice a une bonne transparence dans l'UV proche. La silice ultra pure présente un minimum d'atténuation extrêmement bas vers  $1,55 \text{ } \mu\text{m}$  (d'où son utilisation pour les fibres optiques de télécommunications). [9]
- La surface spécifique varie de 25 à  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- La silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm). [10]
- La silice est un matériau très stable car elle présente une haute température de fusion (supérieure à  $1500^\circ\text{C}$ ).

### **I.7 Applications de la silice**

Les principales filières industrielles utilisant la silice sont :

- La verrerie (verres creux, verres plats, verres techniques pour optique, ampoules, fibre de verre, cristallerie).
- Les céramiques fines, céramiques techniques, composants électriques, céramiques sanitaires...
- Les dérivés chimiques (silice colloïdale, gel de silice, silice précipitée, silicones...).
- La fonderie (réalisation de moules de toutes tailles pour couler les métaux).
- Les charges minérales (pour plastiques, peintures, résines, caoutchouc...) sous forme de silice naturelle ou de silice précipitée. [11]

### I.8 Méthode d'extraction de la silice

La silice, un composé essentiel à de nombreuses industries, peut être extraite de divers matériaux contenant du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Deux méthodes couramment utilisées pour cette extraction sont :

- La fusion alcaline.
- L'attaque chimique.

Chacune avec ses avantages et limitations. La fusion alcaline est souvent préférée pour les matériaux riches en silice cela implique un agent alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou l'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ) et des températures élevées.

Tandis que l'attaque chimique utilise des acides forts tels que l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) ou l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ) pour dissoudre les impuretés et isoler la silice sous forme de solution de silicate. Cette méthode est généralement plus simple et moins énergivore que la fusion alcaline et offre une meilleure sélectivité pour éliminer des impuretés spécifiques. [11]

### I.9 La biomasse

La biomasse est la source d'énergie la plus ancienne utilisée par l'humanité. Il s'agit de toute matière organique, végétale ou issue des êtres vivants. Le terme de biomasse recouvre un champ très large de matières : bois, déchets des industries de transformation du bois, déchets agricoles (pailles, lisiers, etc.) et tous autres sortes de déchets organiques. La biomasse est la 2ème énergie renouvelable dans le monde. Elle permet de produire de l'électricité, de la chaleur via la combustion de déchets et de résidus de matières organiques végétales ou animales. Elle est très utilisée, notamment 10% de l'énergie primaire mondiale et souvent dans les circuits non commerciaux. Pour environ 2,6 milliards d'habitants, elle représente quasiment la seule source d'énergie. [12]

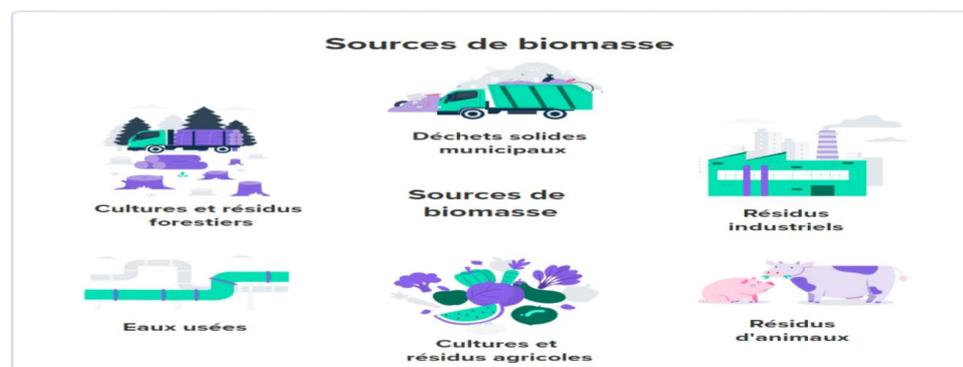


Figure I.4: Source de biomasse.

## II. Les matériaux mésoporeux

### II.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie, biotechnologie et électronique. Pour la plupart des applications industrielles.

Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables au fluide. Ils sont destinés dans diverses applications telles que la séparation, la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité. [13]

### II.2 Les types des matériaux poreux

Les matériaux poreux sont classés par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) selon leurs diamètres de pores. Les matériaux microporeux possèdent un diamètre de pores inférieur à 2 nm alors que celui des matériaux mésoporeux est compris entre 2 et 50 nm. Les matériaux macroporeux présentent quant à eux des diamètres de pores supérieurs à cette dernière gamme comme représenté sur la Figure I.5.

Les matériaux nanoporeux regroupent l'ensemble des matériaux poreux ayant un diamètre de pore inférieur à 100 nm. [14]

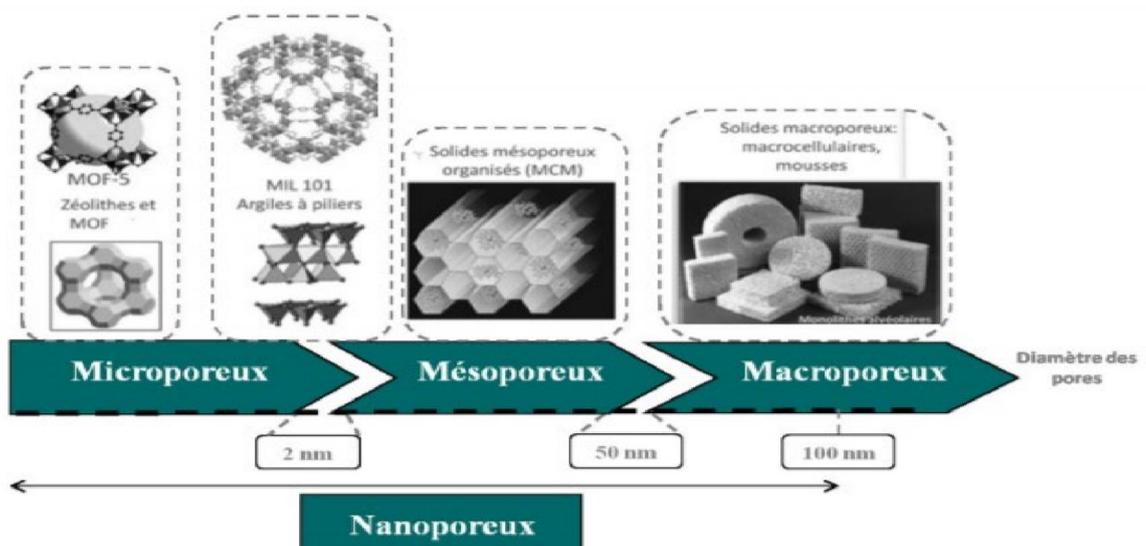


Figure I.5: Classement des solides poreux en fonction de leur diamètre de pores.

### **II.3 Matériaux mésoporeux**

On les appelle aussi les matériaux « MTS » (Micelle Templated Silica), formés par condensation de silice autour de composés organiques tensioactifs, qui seront ensuite éliminés pour laisser place à des pores, ces pores pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlée.

Ces matériaux suscitent un intérêt de nombreux chercheurs car ils possèdent une surface spécifique très grande et une porosité parfaitement contrôlée, donc la silice mésoporeuse est ainsi un matériau très utilisé dans le domaine de la catalyse [15], et de l'adsorption. [16]

### **II.4 Historique des matériaux mésoporeux**

En 1971, Chiola et al. Décrivaient déjà dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisé par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux. [17]

Ce n'est qu'à 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie. [18]

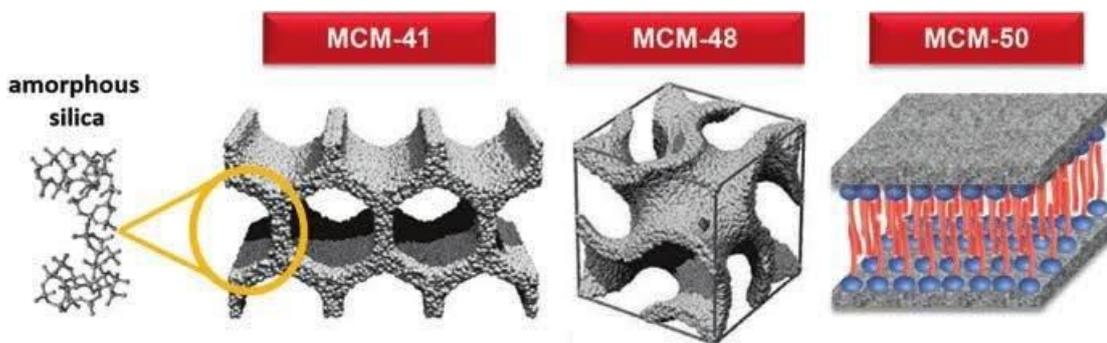
### **II.5 Les principaux matériaux mésoporeux**

Différentes familles de matériaux mésoporeux peuvent être identifiées dont les principales sont résumées ainsi :

#### **II.5.1. Matériaux M41S**

La famille des matériaux « M41S », notamment décrite par Kresge et col [19]. Ou par Q. Huo et col. [20] constitue l'exemple le plus connu des matériaux méso structurés et mésoporeux ordonnés : il s'agit de silicates ou d'aluminosilicates dont la structure est formée de canaux bis ou tridimensionnels ordonnés selon différents agencements. Ces matériaux sont généralement obtenus par le procédé « LCT ». Ils ont été synthétisés pour la première fois en 1992 par la Mobil Oil Corporation [21] en utilisant comme agent structurant des micelles d'ammonium quaternaire à longue chaîne en milieu basique. Les matériaux de ce type ont été étudiés par de nombreuses équipes de recherche, qui ont étendu leur synthèse aux pH neutres et acides. Ceci a permis de moduler à volonté non seulement la taille des pores mais aussi celle des particules (grains) qui va de 1  $\mu\text{m}$  pour la synthèse en milieu basique jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  pour la synthèse en milieu acide.

Selon la nature et la quantité du tensioactif et les conditions de synthèse, différentes structures de matériaux (hexagonale, cubique ou lamellaire) peuvent être obtenues [22] [23]. La phase hexagonale est désignée par la MCM-41, la phase cubique par MCM-48 et la phase lamellaire ou vésiculaire par MCM-50.



**Figure I.6: les différentes phases des matériaux M41s.**

### II.5.2. Matériaux HMS

Ces matériaux ont des caractéristiques de pore semblable à ceux de la MCM-41. Ils sont hexagonaux avec des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus grande que celle de la MCM-41. Ils sont préparés à partir de tensioactifs non ioniques (amine tertiaire) [24], leur structure est moins ordonnée que celle de la MCM-41. L'avantage de ces matériaux est que le tensioactif peut être extrait facilement par solvant.

### II.5.3. Matériaux SBA-X : (Santa Barbara Amorphous)

Ces matériaux ont été découverts à l'université de Santa Barbara [25]. Ils sont préparés à partir de micelles de copolymères triblocks amphiphiles non ioniques, avec des alcoxydes comme source de silice, dans des conditions acides. Les plus connus sont les SBA-15, qui ont une symétrie hexagonale bien définie. Les surfaces spécifiques et les volumes spécifiques des pores sont légèrement plus petits que ceux des matériaux M41S, mais les parois sont plus épaisses. Par conséquent, les stabilités mécanique et hydrothermique de ces matériaux sont plus importantes. Des diamètres de pores entre 5 et 20 nm peuvent être obtenus en faisant varier la température de synthèse (30 et 90 °C) et le tensioactif.

### II.5.4. Matériaux MSU-X (Michigan State University)

Ce sont des matériaux mésostructurés tridimensionnels, parfois dits « vermiculaires », décrits par Bagshaw et col. [26]. Les matériaux sont préparés avec des micelles de poly oxyde d'éthylène non ionique (PEO) comme tensioactif à pH neutre et à température ambiante.

## II.6 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux

Différentes techniques peuvent être utilisées pour synthétiser des matériaux mésoporeux, Cette section présente la méthodologie générale de la fabrication de matériaux mésoporeux en silice en se référant à l'article de Kumar et al. [27]

### II.6.1. Approche du modèle à cristaux liquides (LCTA)

Dans la méthode LCTA, les molécules de surfactant sont utilisées comme matrice pour guider la structure de la phase de silice, sans utiliser de gabarit solide dans cette méthode. Par conséquent, elle est également connue sous le nom de méthode de modélisation de la matière molle. [28]

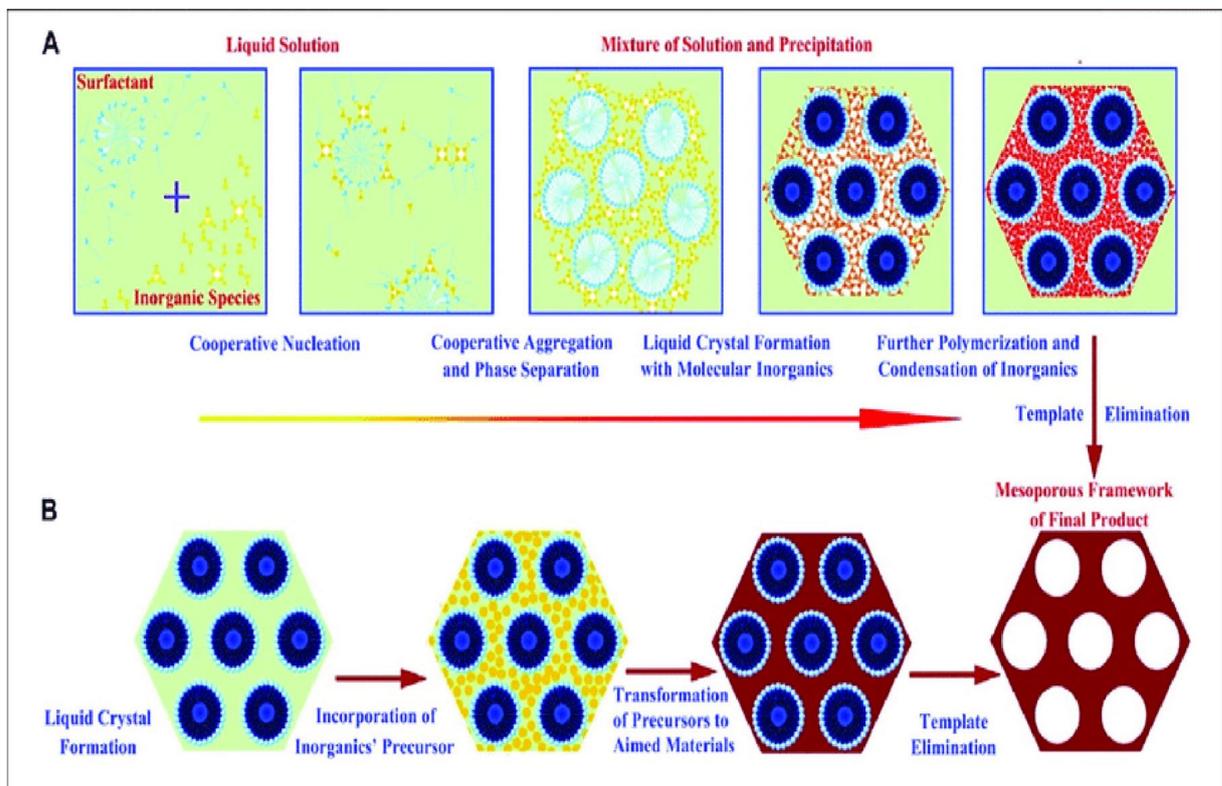


Figure I.7: Voies de synthèse possible pour la synthèse de MCM-41 ou SBA-15 (technique LCTA). [29]

### **II.6.2. Technique assistée par micro-ondes**

Les techniques assistées par micro-ondes ont également été adoptées pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Il a été signalé que le MCM-41 peut être obtenu en utilisant le chauffage par micro-ondes avec du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme modèle. Des matériaux mésoporeux hautement ordonnés peuvent être synthétisés en un temps très court. [30]

### **II.6.3. Technique de gravure chimique**

Dans cette technique, des mésopores creux sont créés en exploitant les différences structurelles entre le noyau et l'enveloppe d'une structure noyau de silice/mésoporeuse. Cela permet de créer des cavités internes creuses. En utilisant cette technique, de la silice mésoporeuse creuse hautement dispersée avec une taille de pore contrôlable peut être synthétisée, ce qui peut servir de support pour une capacité de charge élevée. [31]

### **II.6.4. Méthode sol-gel**

Le procédé sol-gel est une technique chimique largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et de l'ingénierie céramique. Une autre méthode utilisée est le dépôt de solution chimique. Dans le procédé sol-gel, au début, une suspension colloïdale (appelée sol) est préparée pour permettre la croissance d'un réseau inorganique, puis le sol est gélifié pour former un réseau liquide continu. Pour la synthèse de matériaux mésoporeux par la méthode sol-gel, différents modèles peuvent être utilisés, tels que des tensioactifs cationiques, des copolymères tri blocs et de petites molécules. [32]

### **II.6.5. Technique assistée par gabarit**

La technique assistée par gabarit est une méthode bien connue et économique pour la synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés. Dans cette technique, un gabarit est utilisé pour la synthèse des matériaux mésoporeux. [33]

## **II.7 Applications des matériaux mésoporeux**

### **II.7.1. Catalyse**

Actuellement, la découverte des matériaux mésoporeux ouvre de nouvelles possibilités d'utilisation de catalyseurs avec des mésopores uniformes, dont l'accès est possible pour des molécules volumineuses. Ces matériaux offrent la possibilité d'élargir la catalyse hétérogène dans les réactions acide- basique [34,35], les réactions d'oxydo-réduction [36] et les réactions

biochimiques, ou en tant que supports catalytiques [37], par greffage des fonctions actives qui confèrent à ces solides des propriétés recommandés pour diverse applications catalytiques. [38]

### **II.7.2. Support de catalyseur**

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leurs permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique couplée aux nombreux groupes actifs (groupements silanols) qui la tapissent permet de les fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé. [39]

MCM-41 est aussi exploité en tant que supports catalytiques pour différents types d'application en greffant des entités actives à partir des métaux nobles. [40]

### **II.7.3. Dépollution par adsorption**

De plus, avec les nouveaux enjeux de protection de l'environnement, les matériaux mésoporeux ont trouvé des applications dans la dépollution. Grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses, les SMO de type SBA-15 et les MCM ont été choisies comme une alternative aux zéolithes de façon à surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption [41]. Elle a été largement utilisée comme adsorbant pour l'élimination de COV (Composé Organique Volatil) et de gaz toxique [42] ou pour l'adsorption d'ions métalliques lourds. [43]

### **II.7.4. Optique**

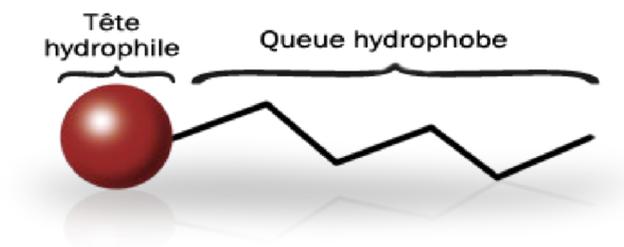
Les applications des matériaux mésoporeux siliciques fonctionnalisés dans le domaine de l'optique sont variées et très prometteuses ; elles concernent le laser, les piles solaires, les colorants, la photocatalyse, les sondes et le stockage des données optiques. Stucky et col. Ont montré que les fibres de silices mésoporeuses peuvent fonctionner en tant que guides d'ondes optiques [44].

## **II.8 Les tensioactifs**

### **II.8.1. Définition du tensioactif**

Les agents tensioactifs utilisés sont des molécules synthétiques ou naturelles, ils se composent d'une tête chargée positivement très hydrophile c'est-à-dire soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile et une longue chaîne carbonée hydrophobe c'est-à-dire insoluble dans l'eau

et soluble dans l'huile. Un modèle relativement simple a été proposé par Israelachvili et Al [45,46] où la structure de la molécule de tensioactif est assimilée à un cône, la partie hydrophobe est attachée à une tête sphérique qui est la partie hydrophile (Figure II.8).



**Figure I.8: Représentation schématique d'une molécule de tensio-actif.**

### **II.8.2 Les différentes familles de tensioactif**

Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

#### **a. Les tensioactifs anioniques**

Une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive. Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique de masse moléculaire élevée avec un composé minéral, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule a une charge positive. [47]

#### **b. Les tensioactifs cationiques**

Une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative. Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires : la partie insoluble de la molécule dans l'eau a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [47]. Le CTAB (bromure de cetyltriméthylamonium) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

#### **c. Les tensioactifs non-ioniques**

Une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre- ion associé. Les agents tensioactifs neutres ont un équilibre entre les parties hydrophobe et hydrophile. [47]

#### d. Les tensioactifs zwitterioniques

Une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé. Ce tensioactif est appelé zwitterionique ou amphotère, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois comme les aminoacides, les phospholipides. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères. [47]

### II.9 Les MCM-41

#### II.9.1. Définition de MCM-41

MCM-41 est l'un des membres de la famille M41S, elle présente un arrangement hexagonal des mésopores cylindriques unidimensionnels (figure I.9), avec le groupe spatial P6mm et de paramètre de maille  $a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ . Les cylindres sont séparés par un mur amorphe constitué par les SiO<sub>2</sub> pour les MCM-41 purement silicique (Si-MCM41). [48]



Figure I.9: Représentation schématique de MCM-41.

#### II.9.2. Principe de la synthèse des MCM-41

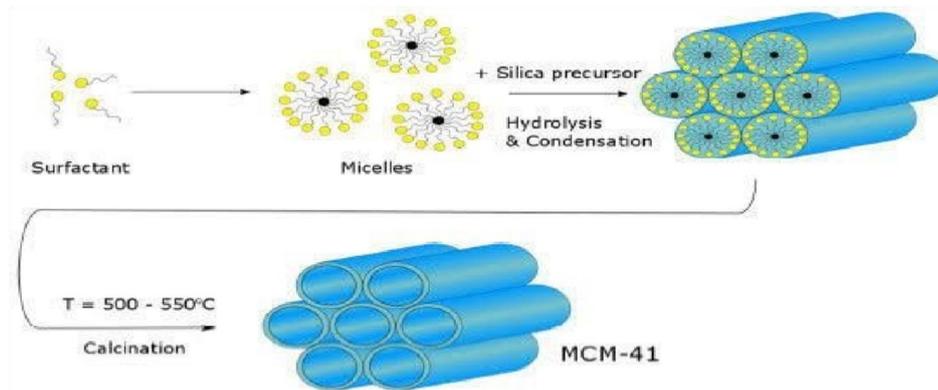
D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés : [48] [49]

- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS...).
- Un solvant (eau, éthanol...).
- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

Selon le protocole, la réaction a pu se produire dans un milieu acide ou basique, avec différents rapports silice/agent tensio-actif. Le mélange est agité, vieilli à température ambiante et

placé dans un autoclave statique pendant plusieurs heures à 100°C (MCM-41). Le tensio-actif est enlevé soit par calcination ou par extraction.

La synthèse peut être schématisée comme suit :



**Figure I.10: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.**

### III. Les métaux lourds

#### III.1 Définition des métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments ayant des propriétés métalliques naturelles (densité, ductilité, stabilité des cations, spécifiés de ligand, conductivité) et qui possèdent un numéro atomique  $>20$ , caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en générale en quantité très faibles et ne sont pas biodégradables. On dit que les métaux sont présents en « quantités traces » car ils représentent 0,6 % masse du totale des constituants de la croute terrestre et représentent aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité anthropique [50].

Sous cette appellation figurent des éléments qui, pour certains, sont effectivement des métaux tels que Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Al... mais aussi des métalloïdes tels que chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium, mercure [51].

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

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

Figure I.11: Classification périodique des éléments.

### III.2 Classification des Métaux lourds

#### III.2.1 Les métaux lourds essentiels

Sont des éléments indispensables, à l'état de trace, pour de nombreux processus Cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certaines peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil, c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et les lipides [52].

#### III.2.2 Les métaux lourds toxiques

Ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, ils n'ont aucuns effets bénéfiques connus pour la cellule, ne sont potentiellement toxiques. Ce sont des micropolluants de nature à entrainer des nuisances, même quand ils sont rejetés en quantité très faibles. Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques [53].

Leur toxicité se développe par bioaccumulation le long de la chaine alimentaire. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

### III.3 Espèce étudiée le cadmium

Le cadmium a été découvert à Göttingen (Allemagne) en 1817 par Friedrich Stromeyer à partir d'impureté dans le carbonate de zinc. En fait, le mot cadmium vient du latin "Cadmia" ou grec "Kad meia" [54].

Le Cd est un métal blanc argent, légèrement bleuté, d'éclat métallique, brillant mais qui se ternit, il est très malléable et ductile, sa pression de vapeur est assez élevée Il se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure [54].

Les principales caractéristiques physicochimiques du cadmium sont résumées ci-dessous dans le tableau I.3:

**Tableau I.2: propriété physico-chimique de cadmium. [55]**

Caractères	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411
Nombre d'oxydation	+2
Densité	8,650 g/cm <sup>3</sup> (293 K)
État physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C

### III.4 Utilisations de cadmium

En raison de ses propriétés physico-chimiques, le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, comme revêtement anticorrosif des métaux, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des batteries alcalines, des stabilisateurs pour les matières plastiques et des alliages dans l'industrie automobile [56].

Ses principaux composés minéraux tels que l'oxyde, le chlorure, le bromure, le nitrate, le cyanure, le sulfure et le sélénure servant à la fabrication des bâtons de soudure, des fusibles, des

cellules photos électriques, des semi-conducteurs, de substances luminescentes (luminophores des écrans de télévision) et dans l'industrie électronique. Ils sont employés également dans la fabrication de fongicides pour pelouses de golf, des huiles à moteurs, des miroirs spéciaux et des écrans de protection des réacteurs nucléaires [57].

### **III.5 Effet de toxicité de cadmium sur la santé humaine et l'environnement**

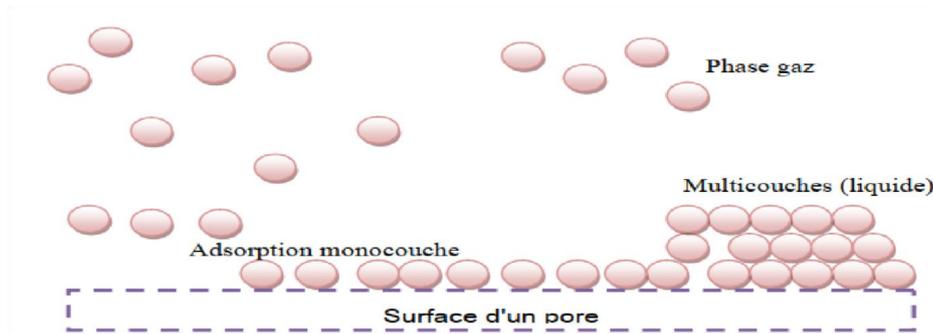
Le cadmium est un métal lourd toxique. Il s'accumule principalement dans les reins et le foie après une exposition chronique par l'air, l'eau ou l'alimentation. Une exposition élevée peut provoquer des dommages rénaux, des problèmes osseux comme l'ostéoporose et des fractures, ainsi que des cancers du poumon et de la prostate. D'autres effets sont possibles sur les systèmes cardiovasculaires, reproducteur et neurologique. Le cadmium est très persistant dans l'environnement, avec une longue demi-vie dans les sols et sédiments. Il s'accumule dans les organismes vivants et se bio amplifie le long de la chaîne alimentaire, perturbant les écosystèmes terrestres et aquatiques où il est très toxique pour la vie aquatique, même à faibles concentrations. Ses principales sources sont les activités industrielles, l'incinération des déchets, certains engrais phosphatés et l'épandage de boues d'épuration [57].

## **IV. Phénomène d'adsorption**

### **IV.1 Définition d'adsorption**

Dans le domaine de la dépollution, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

C'est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbat. Il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [58].



**Figure I.12: Phénomène d'adsorption.**

## **IV.2 Différents types d'adsorption**

Selon la nature des forces d'interaction adsorbant adsorbat, l'adsorption est subdivisée en deux types : physique et chimique.

### **IV.2.1 Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique se produit par la fixation de l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant par le biais de liaisons de faible énergie (de l'ordre de 20 kJ/mol) ; liaisons de Van Der Waals.

La physisorption est favorisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. Elle est réversible ; les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées. La physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structurel sur la surface [59].

### **IV.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)**

La chimisorption résulte de la formation de liaisons par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont importantes, de l'ordre de 40 à 400 kJ/mol. Ce processus est généralement irréversible ; on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption [59].

## **IV.3 Le mécanisme d'adsorption d'un métal lourd**

La séparation est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés, c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes :

- Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (cadmium) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de la surface au contact des sites actifs : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [50].

#### IV.4 La modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de soluté de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de soluté en solution liquide.

##### IV.4.1 Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre connu par l'équation de Lagergren est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté au cours du temps est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_1(Q_e - Qt)$$

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$Q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t ( $\text{mg. g}^{-1}$ ).

$Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg. g}^{-1}$ ).

La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale  $Q=0$  à  $t=0$  devient une équation linéaire donnée par l'équation :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t$$

Les valeurs de  $k_1$  et de  $Q_e$  ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps [60].

**IV.4.2 Le modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre**

Le modèle de pseudo-second ordre a été utilisé pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, l'équation du modèle est de la forme :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_2(Q_e - Qt)^2$$

Où :

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $g.mol^{-1}.min^{-1}$ ).

$Q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $mg. g^{-1}$ ).

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

Après intégration entre  $t=0$  et  $t$  d'une part et  $Q_t = 0$  et  $Q_t$  d'autre part, on obtient la forme linéaire donnée par l'équation.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant  $t/Q_t$  en fonction du temps [60].

**IV.5 La classification des isothermes d'adsorption**

Gilles et al ont proposé les modèles d'adsorption dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [58].

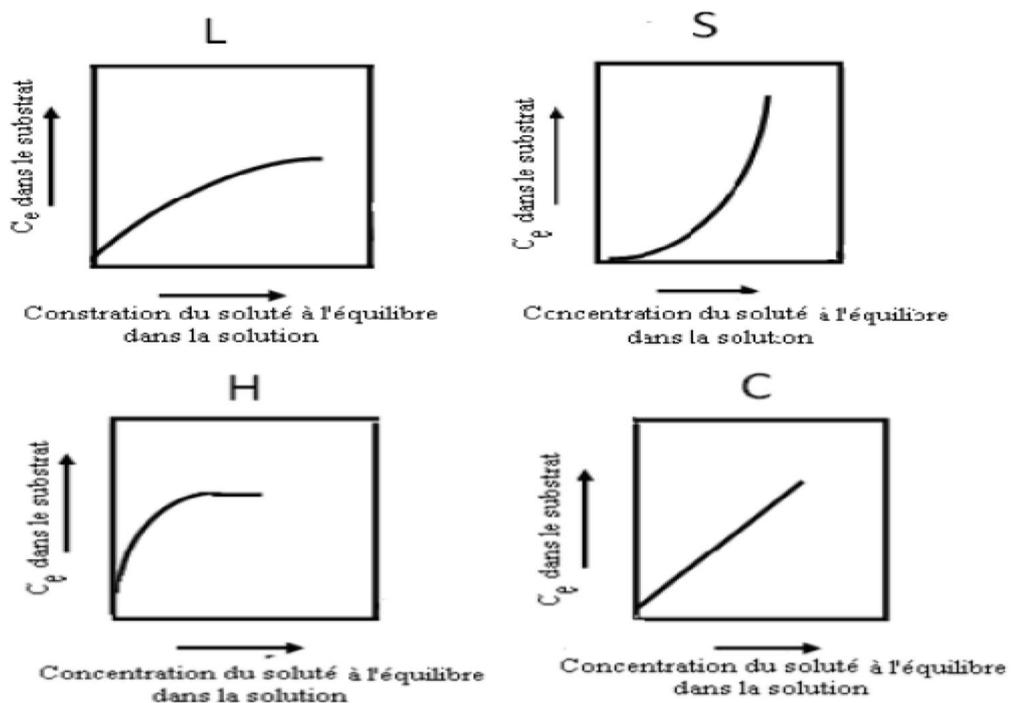


Figure I.13: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [58]

- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorption.
- Les isothermes de type L : le modèle de Langmuir standard, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- Les isothermes de type H : c'est un cas particulier de l'isotherme de type L. ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini. Même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- Les isothermes de type S : la courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. [58]

#### IV.6 La modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes permettant l'estimation de l'adsorption des molécules organiques en fonction des propriétés de l'adsorbant et du composé chimique considéré.

##### IV.6.1 Modèle de LANGMUIR, 1918

Ce modèle correspond aux isothermes de type L, il repose sur trois hypothèses :

- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte.
- L'adsorption se fait sur des sites localisés.
- Elle se limite à une monocouche.

La teneur de soluté dans l'adsorbant est donnée par l'équation suivante :

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

b : Constante d'équilibre (L/mg).

qm : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : concentration en solution à l'équilibre (mg/L). [60]

#### IV.6.2 Modèle empirique de FREUNDLICH

Le modèle de FREUNDLICH est régi par l'équation suivante :

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

$K_F$  (L/g de solide) et  $n$  sont deux constantes empiriques qui dépendent du système adsorbant/adsorbat [60].

- $1/n = 1$  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**.

#### IV.7 Application des silicates mésoporeuse (MCM-41) dans l'adsorption

Les matériaux mésoporeux sont devenus des adsorbants prometteurs, vu leurs propriétés morphologiques et texturales meilleures (diamètre de pore plus large, un volume poreux élevé, une grande surface spécifique et une structure organisée). L'intérêt que représentent ces matériaux est lié aussi à leur caractère économique et leur efficacité d'adsorption quand il s'agit des contaminants organiques de grandes tailles moléculaires.

Le mécanisme d'adsorption des composés organiques est généralement assuré par les liaisons hydrogènes, liaison électrostatique de VAN DER WAALS et les liaisons donneur-accepteur d'électrons.

La surface poreuse des matériaux de type MCM-41, est généralement constituée de groupements hydroxyles (-OH) et siloxane (Si-O-Si), pour cela, deux types d'interactions peuvent avoir lieu durant le processus d'adsorption, les liaisons hydrogènes assurées par les groupements hydroxyles et les liaisons donneur-accepteur d'électrons dues à l'oxygène du groupement siloxane. [50]

# **CHAPITRE II :**

## **Matériels Et méthodes**

---

# **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

---

## I. Caractérisation physico-chimique

### I.1 Silice extraite de Biomasse

#### A. Diffractions des rayons X (DRX)

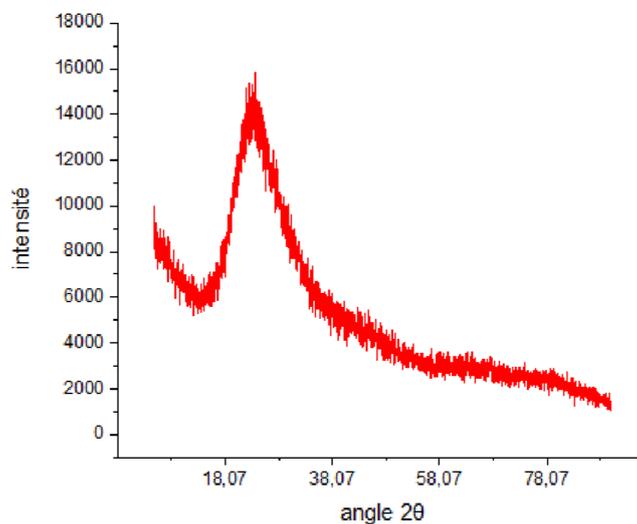


Figure III.1: spectre de diffraction des rayons X de la silice obtenue à partir de la plante A.

#### B. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les résultats de l'analyse de FTIR de la silice extraite à partir des plantes A et B sont présentés dans les figures suivantes :

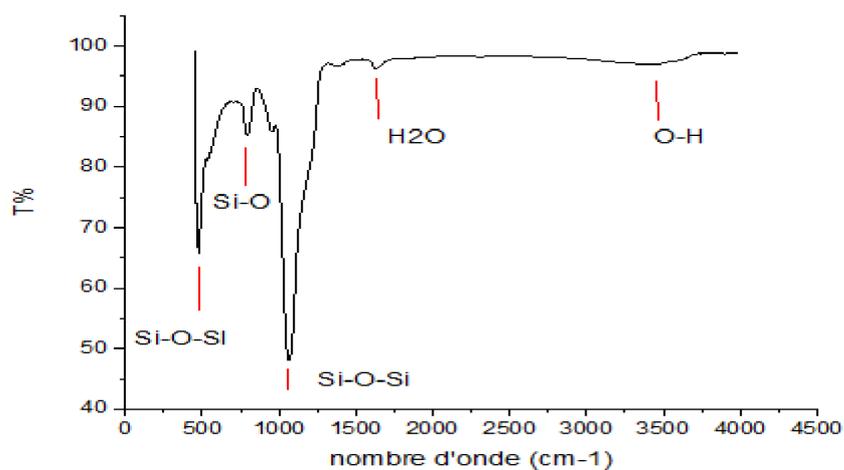


Figure III.3: spectre FTIR de la plante A.

## I.2 Caractérisation de silice mésoporeuse MCM-41

### b. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges de transformée de Fourier (IRTF) de MCM-41 commercial et bio MCM-41 (plante A et B) sont illustrés dans les figures suivantes (III.8.9.10).

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

### c. Point de charge nulle p<sub>H</sub>pzc

La figure III.11 présente les résultats des traitements acido-basiques de MCM-41 commercial en utilisant la formule  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ .

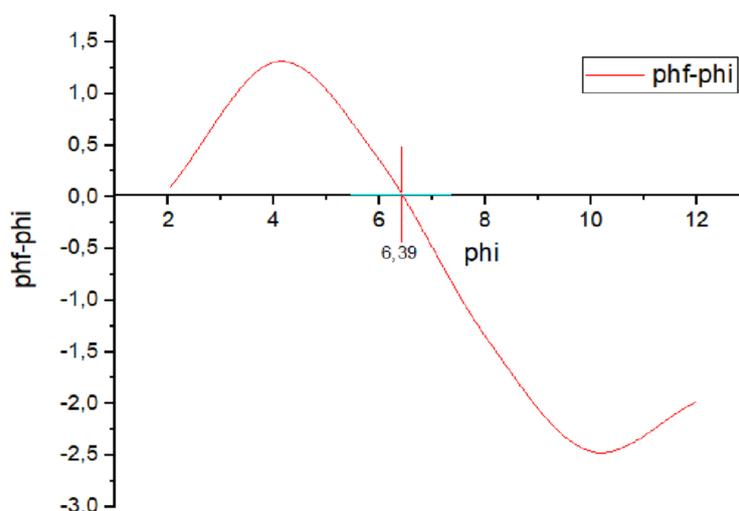


Figure III.11: point de charge nulle.

## II. Résultat d'adsorption du cadmium sur le MCM-41

### II.1 Courbe d'étalonnage de cadmium $cd^{2+}$

La courbe d'étalonnage de cadmium  $abs = f(c)$  a été établie à la température de 18°C (T ambiante)

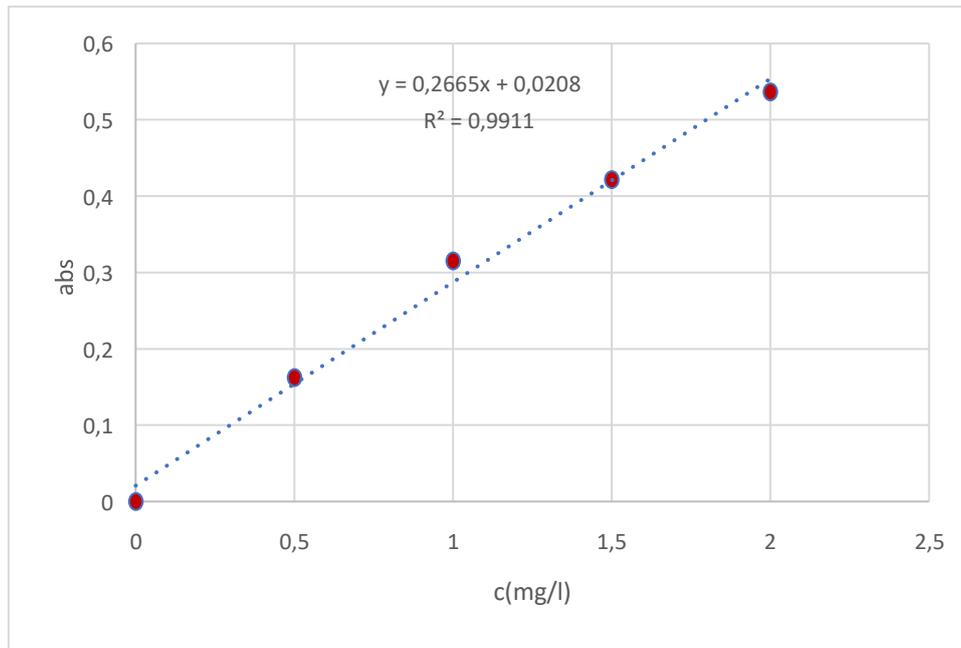


Figure III.12: la courbe d'étalonnage de cadmium.

## II.2 Cinétique d'adsorption

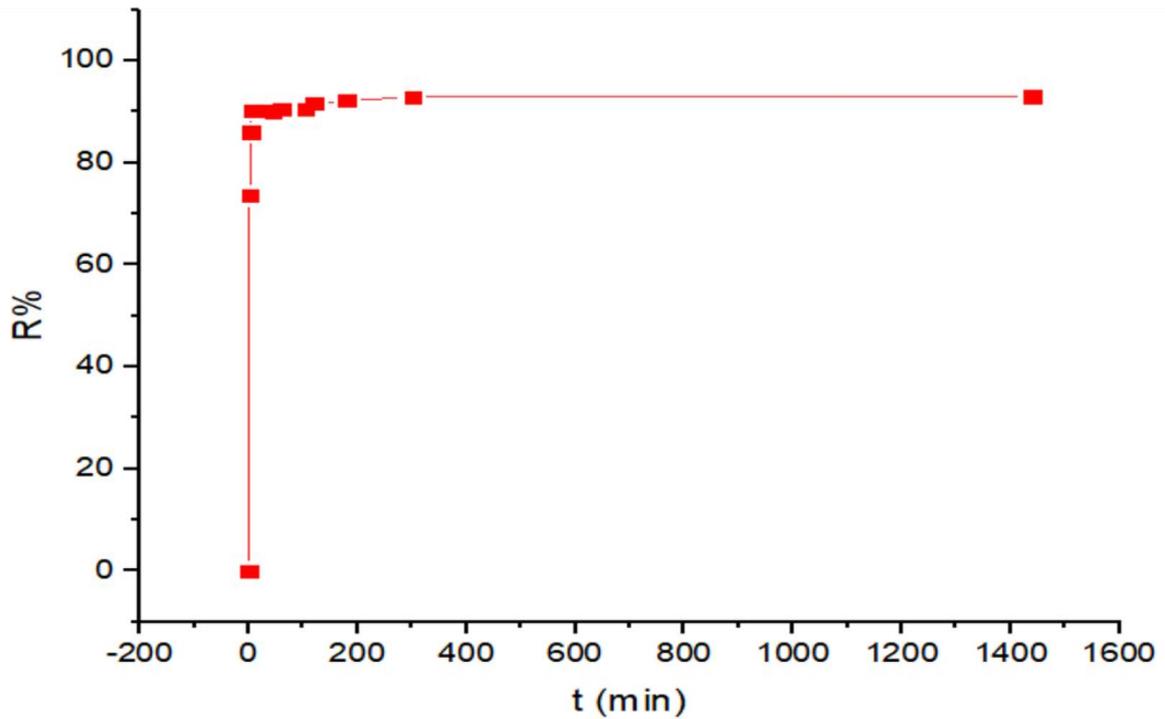


Figure III.13: cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur MCM-41.

### II.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium

Pour bien décrire le processus d'adsorption du cadmium sur MCM-41, les deux modèles pseudo premier et seconde ordre ont été appliqués.

#### II .3.1. Modèle pseudo premier ordre

A partir de l'équation  $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - kt$  représentative de la forme linéaire de la cinétique de pseudo premier ordre, la capacité  $Q_e$  et la constante de premier ordre  $K$  sont déterminés à partir de la pente du tracé  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$ .

La cinétique de pseudo- premier ordre illustre sur la figure suivante. D'après la figure III.14, il s'avère que le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas vérifié la dispersion aléatoire des points de la courbe.

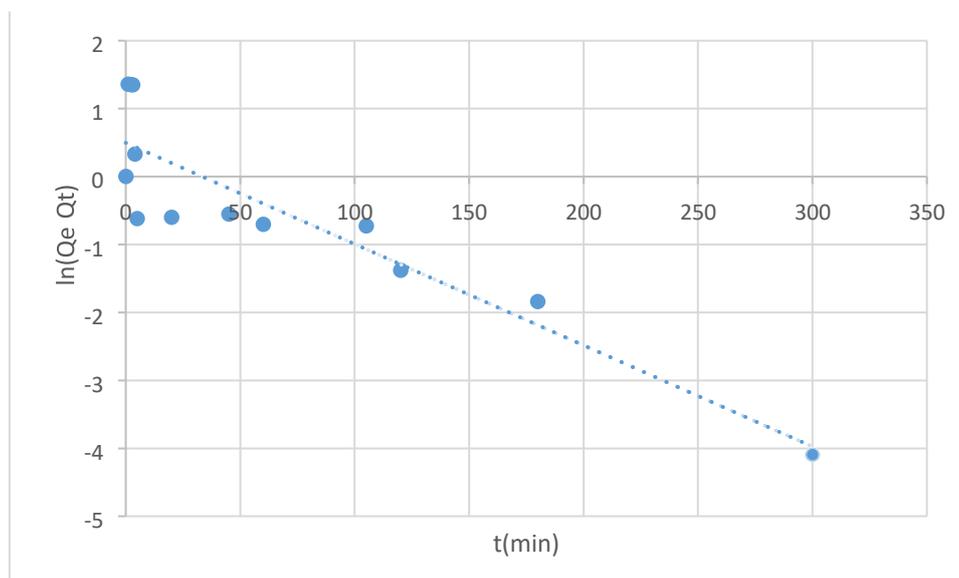
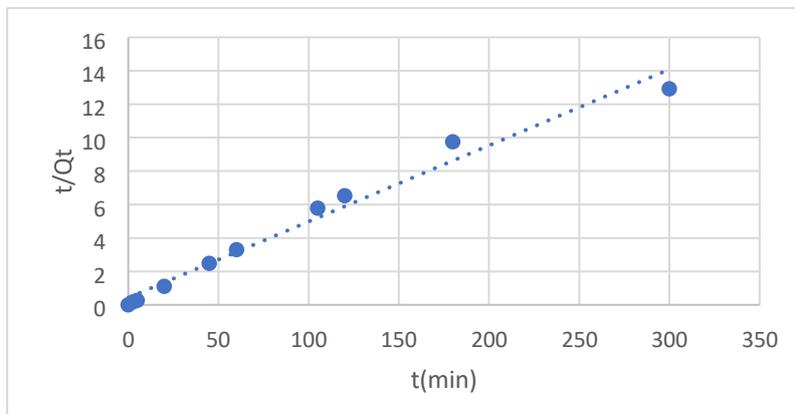


Figure III.14: cinétique de pseudo premier ordre.

#### II .3.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation  $\frac{t}{Qt} = \frac{1}{Qe2k^2} + \left(\frac{1}{Qe}\right) t$  représentative de la forme linéaire de la cinétique de pseudo second ordre, la capacité  $Qe$  et la constante du second ordre  $K^2$  sont déterminés à partir de la pente du tracé  $t/Qt$  on fonction de  $t$ .

La cinétique de pseudo -second ordre illustre sur la figure suivante



**Figure III.15: cinétique de pseudo second ordre.**

D'après ces résultats nous remarquons que la courbe  $t/Qt = f(t)$  est une droite confirmant le modèle de pseudo second ordre avec un facteur de corrélation  $R^2=0.98$  comme le montre le tableau.

Les paramètres expérimentaux calculés de pseudo second ordre sont regroupés dans le tableau (III.2) ci-dessous.

**Tableau III.2 : Les paramètres de pseudo seconde ordre**

	Paramètres de second ordre
$K^2$	0,0064
$Qe$	22,522
$R^2$	0,98

**II.4 Effet de quelques paramètres sur l'adsorption**

**II.4.1. Effet de ph**

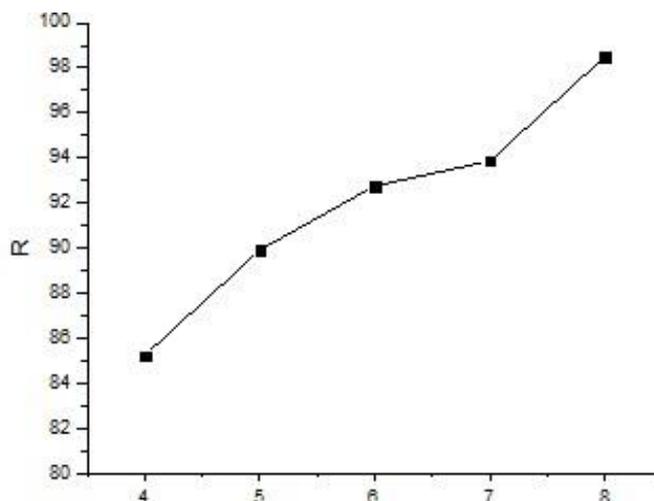


Figure III.16: Effet de pH de la solution de cadmium.

#### II.4.2. Effet de masse

Sur la figure III.17 nous avons représenté la variation de rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant.

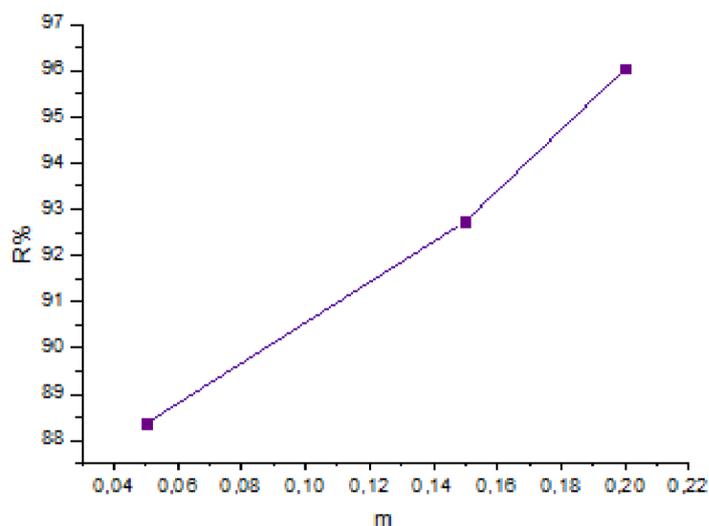
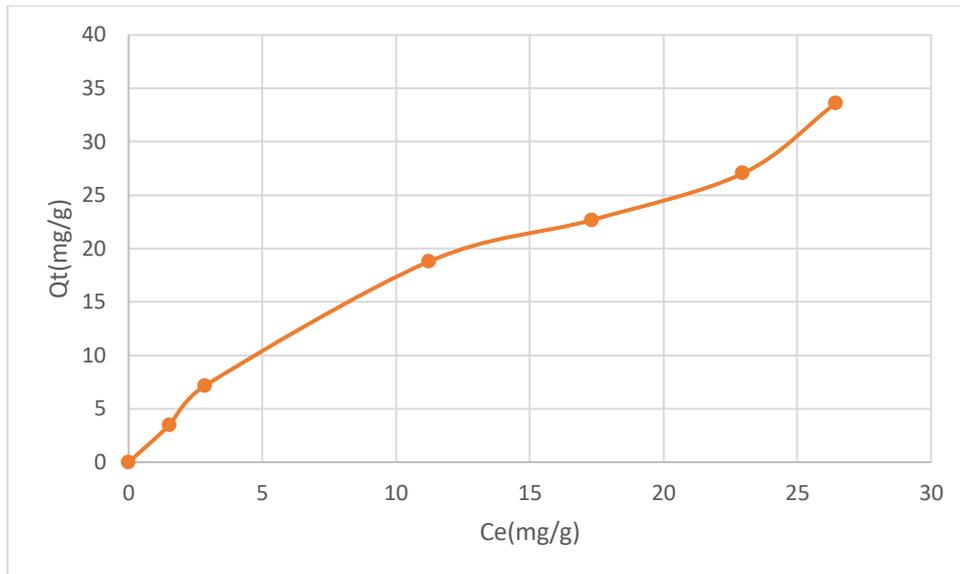


Figure III.17: variation de rendement d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant.

#### II.5 Détermination de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est obtenue par la représentation graphique  $Q=f(C_e)$  ou  $Q$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité du cadmium adsorbée et sa concentration à l'équilibre de ce métal.

Les résultats sont illustrés sur la figure suivante :



**Figure III.18: isotherme d’adsorption de cadmium par MCM-41.**

## **II.6 Modélisation des isothermes d’adsorption**

La description de l’isotherme d’adsorption a été réalisée en appliquant deux modèles qui sont : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

### **II.6.1. Modèle de Langmuir**

La linéarisation de la loi de Langmuir donne :

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

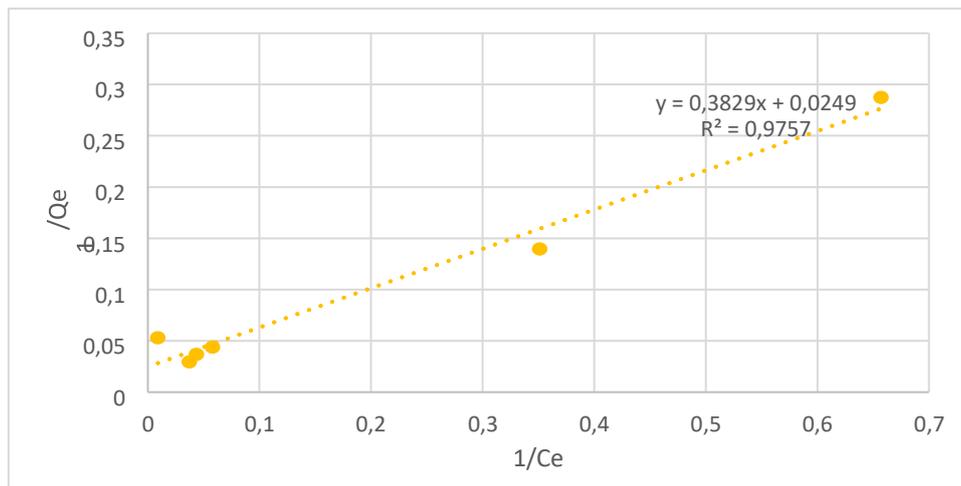
Avec :

$Q_e$  : la quantité adsorbée à l’équilibre calculée par le modèle de Langmuir

$Q_m$  : capacité maximale d’adsorption

$K$  : constante relative à l’énergie d’adsorption.

Les résultats sont résumés dans le graphique Figure III.19.



**Figure III.19: Linéarisation par le modèle de Langmuir.**

Les constantes de Langmuir ainsi que la quantité max adsorbée sont portées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3: les constantes de Langmuir.**

	Langmuir
k	0,0646
Qm	40,16
R <sup>2</sup>	0,975

La quantité max  $Q_m = 40,16$  mg/g est semblé correcte sachant que le coefficient de corrélation est de 0,975.

### II .6.2. Modèle de Freundlich

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

La linéarisation de la loi de Freundlich donne :

$$\ln Q_e = \ln k + 1/n \ln C_e$$

$Q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre c

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

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

$C_e$  : concentration à l'équilibre.

Les résultats sont résumés dans graphiques Figure III.20 .

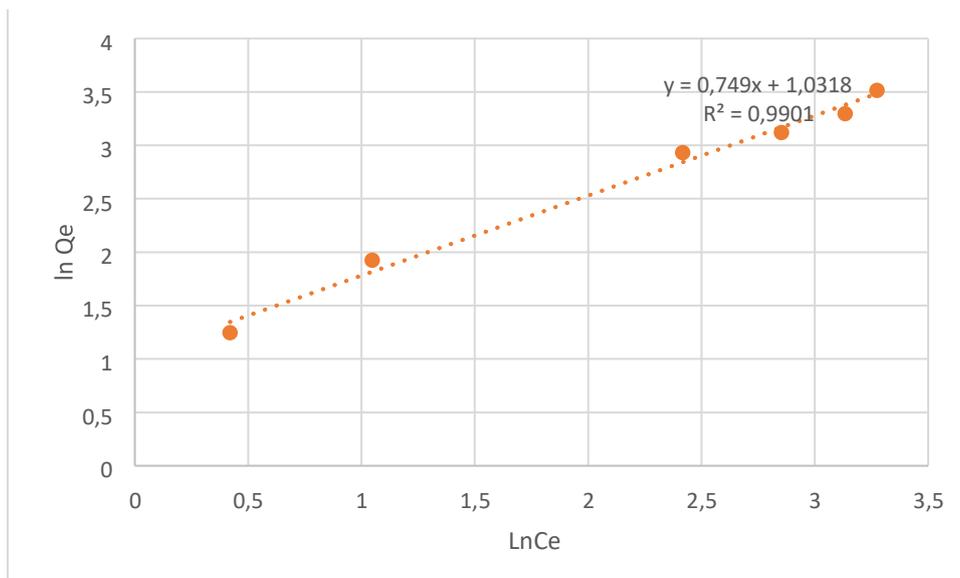


Figure III.20: Linéarisation par le model de Freundlich

Tableau III.4: les constantes de Freundlich.

	Freundlich
1/n	0,749
k	2,718
R <sup>2</sup>	0,99

Le fait que le coefficient R<sup>2</sup> est égal à 0.99 est donc très proche de 1, ceci montre que le modèle de Freundlich est plus adapté à l'adsorption de cadmium sur MCM-41.

## Conclusion

Ce travail entre dans le cadre d'un mémoire de master, il nous a permis de l'extraction par la méthode sol-gel de la silice amorphe à partir de deux plantes différentes, Cette silice et utilisée pour la fabrication du silicate de sodium pour la synthèse des matériaux mésoporeux MCM-41, suivie par une comparaison entre la bio-MCM-41 et la MCM-41 commercial. Une application sur les MCM-41 commercial a été testée sur l'adsorption un métal lourd qui est le cadmium.

La silice extraite ainsi les MCM-41 élaborées ont été caractérisés par différents techniques tel que : DRX. pHpzc, FTIR tandis que les tests d'adsorption ont été réalisé par spectroscopie d'adsorption atomique. Ces derniers nous ont permis conclure que :

Il s'est avère que Les biomasses utilisés est très riche en silice amorphe et le silicate de sodium naturel peut remplacer le silicate de sodium commercial.

Les bio-MCM-41 et MCM-41 par notre méthode de synthèse obtenue ont une structure hexagonale mésoporeuse bien ordonnée confirmée par l'analyse DRX.

L'application de ce matériau à l'adsorption des ions cadmium, est étudiée afin de tester sa capacité de rétention vis-à-vis de ce métal.

La cinétique de fixation des ions métalliques  $Cd^{2+}$  pour l'adsorbant MCM-41 est rapide.

Les isothermes d'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  par le matériau MCM-41 est de type L.

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre est bien adaptée pour décrire la cinétique d'adsorption de métal lourd  $Cd^{2+}$  par la MCM-41.

Les isothermes d'adsorption de polluant  $Cd^{2+}$  sur le support MCM- 41, sont modélisées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. II est constaté que le modèle de Freundlich le mieux répondu pour décrire le phénomène d'adsorption sur l'adsorbant MCM-41.

Et comme perspective on propose :

Essayer de varie le temps de calcination de traitement dans l'autoclave.

Il est préférable de teste d'autres métaux contaminent.

## Références Bibliographiques

- [1] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Frederickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, Science. (1998)
- [2] Kim, J.M., Ryoo, R., Korean B., Chem. Soc. 17 (1996) 66p.
- [3] B. Bolland, G. Barbotin, Defects in silica films, their nature their properties tire de instabilities in silicon devices, G. Barbotin et A. Vapaille, Elsevier editions, vol.1, p.104-149, (1986).
- [4] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 [archive] », sur [www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk).
- [5] H. Erhart, itinéraires géochimiques et cycle géologique du silicium, DOIN Editeurs Paris, 1973.
- [6] M. Abdelfetah Riad. Préparation et caractérisation d'un Xérogel Monolithique de silice par voie SolGel. Mémoire de master 2016.
- [7] The structure of vitreous silica. J. Appl. Cryst., vol. 2, p. 164, (1969).
- [8] F. Bartoli, B. Souchier. Cycle et rôle du silicium d'origine végétale dans les écosystèmes forestiers tempérés, 1978. 14.
- [9] A. Ahlem. PREPARATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU POREUX A PARTIR DU QUARTZ. these de magister 2013.
- [10] IARC working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans; silica; some silicates; coal dust and para aramid fibrils. vol. 68. Lyon (1997).
- [11] Memento silice industrielle, rapport final, mars 2016.
- [12] M. RINOUDO, J.P. Joseleau. 2008. La Biomasse Végétale Peut-Elle Concurrencer Le Pétrole
- [13] Ishizaki K, Komarneni S., Nanko M., Porous Materials: Process Technology and Applications, Ch.1, Boston, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [14] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 87 (9-10), p. 1051-1069, 2015.
- [15] A. Corma, "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." Chemical Reviews 1997, 97, p 2373-2419.
- [16] K. K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker, "Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations." Journal of Chromatography 2000, 892, p 47-55.
- [17] Zhao X.S., Lu G.O., J. Phys. Chem. B 1998, 102, 1556.
- [18] Mme O. Hocine, Nanoparticules de silice mésoporeuses fonctionnalisées pour la thérapie photodynamique et la vectorisation, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou. (2012).
- [19] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." Nature 1992, 359, p 710-712.
- [20] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schueth, G. D. Stucky, Nature, 368(6468), 1994, P317-321.
- [21] 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. McMullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." Journal of the American Chemical Society 1992, 114, 10834-10843.
- [22] L. T. Zhuravlev. Colloid surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 74(1)1993, p 71-90.
- [23] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McMullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard. Chem. Mat., 6(12), 1994, p 2317-2326.

- [24] A. Steel, S. W. Carr and M. W. Anderson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13, 1994, p1571-1572.
- [25] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279(5350), 1998, 548-552.
- [26] S.A. Bagshaw, E. Prouzet and T.J.Pinnavaia, *Science* 1995,69,p1242.
- [27] S. Kumar, M.M. Malik, R. Purohit, *Mater. Today Proc.* 4, 350-357 (2017).
- [28] Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Asian J.* 3, 664-676 (2008).
- [29] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189-190, 21-41 (2013).
- [30] Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang, *Mater. Lett.* 48, 44-48 (2001).
- [31] Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi, *ACS Nano* 4,529-539(2010).
- [32] K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.* 15, 1986-1987 (2005).
- [33] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3216-3251 (2006). [34] O. Collart, A. Galarneau, F. Direnzo, F. Fajula, P. Vander Voort and E. F. Vansant, « A controlled dispersion of Al<sup>3+</sup> into a silica Mesoporous Materials. » the Int 13th zeolite conference, Montpellier, 2001.
- [35] H. Hattori, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 537.
- [36] F. Rey, G. Sankar, T. Mschmeyer, J. M. Thomas, R. G. Bell, G. N. Greaves, *Topics in catalysis*, 3, 121 (1992).
- [37] A. Corma, S. Iborra et S. Niquel, *J. of Catal*, 1998, 173, 315-321.
- [38] A. Galarneau, *lettre des sciences chimiques N° 62* (juin 1997).
- [39] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia; *Chem. Mater*, 9, 1997, 2491.
- [40] Jungens E.G.U, W.Jacobs, I.Voigt-Martin, B.Krutzsch et F.Schuth, *J.Chem.Soc. Chem.Commun*, 2283,(1995).
- [41] S.A.Bagshaw, T.J.Pinnavia, *Angew.Chem.Int.Ed*, 35, 1996, 1102.
- [42] D. Zhao, J. Fenf, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chemelka and G.D.Stucky, *Science*, 279, 1998, 549-552.
- [43] D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, B.F.Chmelka, G.D.Stuky, *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1998, 6024-6036.
- [44] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Sch, th, *Adv. Mater.*, 9(12), 1997, 974-978.
- [45] Israelachvili, J., Ed., 2nd ed. Academic Press:New York (1992).
- [46] Israelachvili .N, Mitchell .D .j, Niham .B .W .J *Chem. Soc, Farady Trans.* 2, 72, (1976) 1525.
- [47] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003).
- [48] Mao.C.F, Vannice .M.A, *Appl.Catal. A*,122 (1995) 61.
- [49] Seyedmonir S.R.,J. k plischake, M .A . Vannice, H.W. Young,*J. Catal.*,123(1990) 534.
- [50] Pollution des sols par métaux lourds. Sixième conférence ministérielle européenne sur l'environnement. Bruxelles.
- [51] traitement des pollutions industrielles. Paris : Dunod Ed., 424p.
- [52] Trace Metals in Terrestrial Environments : Biogeochemistry Bioavailability and Risks of Metals (2e éd). New York : springer-Verlag Ed., 866p.
- [53] « Microbial heavy-metalresistance. »*ApplMicrobialbiotechnol* /51(6) :730-50.
- [54] Evaluation et gestion du risque lie a l'ingestion de produits de la mer contaminés par le cadmium, doctorat en veterinaire. Université Paul Sabatier de Toulouse. 9p.
- [55] Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, doctorat en sciences en genie des procedes. 10-11p.
- [56] Pichard A., 2000 : Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : cadmium et ses dérivés. INERIS-DRC-0125590. ETSCAPI/SD, 40 pages.
- [57] Éléments de toxicologie. Ed. Tec et Doc. Lavoisier. 521pages.

- [58] F. Boudrahem, F. A. Soualah, F. Aissani-Benissad, 2011. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 1946-1955.
- [59] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I. Ando, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J. Colloid, Int. Sci*, 205, (1998.) .
- [60] 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).
- [61] W.H. Bragg, *Nature* 90 (1912) 219-219.
- [62] Yan Jun Gong, Zhi Hong Li, Dong Wu, Yu Han Sun, Feng Deng, Oing Luo, Yong Yue. *Matériaux microporeux et mésoporeux* 49, 95-102 (2001).
- [63] S. Brunauer, P.H. Emmet, et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [64] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.*, 165(2009)1029-1039.
- [65] Israelachvili. N, Mitchell. D. j, Niham. B. W. *J Chem. Soc, Farady Trans. 2*, 72, (1976) 1525
- [66] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189-190, 21-41 (2013).
- [67] A. Corma, S. Iborra et S. Niquel, *J. of Catal*, 1998, 173, 315-321.
- [68] L. T. Zhuravlev. *Colloid surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 74(1)1993, p 71-90 [69] S.A. Bagshaw, E. Prouzet and T.J. Pinnavaia, *Science* 1995, 69, p1242.
- [70] L. T. Zhuravlev. *Colloid surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 74(1)1993, p 71-90.