

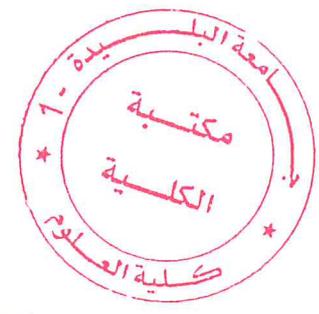
MA-540-86-1

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

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 : BENALIA Dalila

SUJET

*Synthèse de matériaux nanostructurés MCM-41  
Application en adsorption de polluants  
inorganiques*

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

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

MA-540-86-1

2013/2014

## Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience pour achevé ce travail.

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à **Mr R.Beleg** directeur de laboratoire LCPMM pour son soutien constant, et pour les nombreuses idées qu'il a apportées, qui m'a permis d'intégrer rapidement le laboratoire et m'a consacré du temps pour l'avancement des études.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Mme O.Mohammedi** pour avoir dirigé mon travail 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 a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail. Je la remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Je la remercie également pour la grande confiance qu'elle m'a toujours témoignée. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, je la remercie pour son investissement quotidien dans son travail. Vraiment merci pour cette qualité d'encadrement si sérieuse et si consistante.

Je tiens aussi à adresser mes plus vifs remerciements à **Mr. S.Sabour**, qui a co-encadré ma thèse et pour son intérêt constant pour mes travaux, ainsi pour toutes nos discussions, son aide dans mes premiers pas au laboratoire et ses conseils judicieux.

Mes remerciements vont à **Mr R.Bouazid**, pour avoir accepté supervision ce travail et c'est un honneur pour moi que vous soyez le président de ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à **Mme N. Salhi** qui m'a fait l'honneur d'examiner cette thèse et qu'elle a acceptée d'évaluer mon travail. J'ai remercié sincèrement tous les membres de laboratoire pour leur disponibilité et les échanges toujours fructueux qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail, en particulier **Melle K. lacheache** et **Mme. Benfodhil**.

# Dédicaces

**Je dédie ce modeste travail**

À

Ceux qui ont toujours été près de moi, qui m'ont toujours entourés de leur affection et de leur tendresse, mes très chers parents que personne ne peut compenser qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien être ; leurs encouragements et leurs aides continuelles tous au long de mon chemin d'étude. Qu'ils trouvent ici infime représentation de ma gratitude et ma reconnaissance.

A mes deux frères et mes sœurs et ma nièce Asmaa

A mes tantes et oncles, à chaque cousin et cousine.

A tout mes amies Hassiba, Faiza, Moufida, Zineb et Imene

Enfin, je souhaite adressé mes chaleureux encouragements à toutes celle et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*Dalila*

## Résumé

---

L'objectif principal de ce travail est l'utilisation de matériaux mésoporeux à base de silice pour l'adsorption des ions métallique contenus dans des solutions aqueuses synthétiques.

Le matériau mésoporeux de type MCM-41 a été synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM, et caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X et testés l'adsorption des ions nickel (II) et plomb (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 le matériau MCM-41 est ordonné et possède des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont favorables pour les deux métaux lourds sur la MCM-41.

Nous constatons que l'équilibre est atteint très rapidement au bout de 5 minutes de contact pour les deux métaux ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Les isothermes d'adsorption sur la MCM-41 suivent les modèles de Langmuir, et Temkin.

Selon le modèle de Temkin, l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  sur le support MCM-41 est exothermique d'après la valeur de  $\Delta Q$  (valeur négative).

**Mots clés** : Adsorption, métaux lourds, Matériaux mésoporeux, silicates.

## Abstract

---

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

The mesoporous material of the type MCM-41 was synthesized according to the self-assembly mechanism cooperative CTM, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the X-ray diffraction and tested for the adsorption of nickel ions (II) and lead (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 these two materials are ordered and have mesopores arranged in hexagonal symmetry.

The modeling of adsorption kinetics by the pseudo-second order and intraparticle diffusion model are favorable for both heavy metals on MCM-41.

We find that equilibrium is reached very quickly after 5 minutes of contact for both metals ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

The adsorptions on the MCM-41 isotherms follow the Langmuir model and Temkin.

Depending on the model of Temkin,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ions adsorption on the support MCM-41 is exothermic by the value of  $\Delta Q$  (negative value).

**Keywords:** Adsorption, heavy metals, materials mesoporous silicates.

## ملخص

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

حيث تم تصنيع المركب ذا الثقوب المتوسطة الحجم من نوع MCM-41 وفقا لآلية التجميع الذاتي التعاوني (CTM)، و دراسة خواصه الفيزيائية و الكيميائية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الأشعة السينية (XRD)، ثم اختباره لإدمصاص أيونات النيكل (II) و الرصاص (II).

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

التحليل البلوري (XRD) يشير إلى أن هذا المركب منظم ويملك ثقوب متوسطة الحجم مرتبة في تماثل سداسي.

نمذجة حركية الإدمصاص حسب نموذج كنية الطراز الثاني و نموذج الانتشار داخل الجسيمات مواتية لكل من المعادن الثقيلة في المركب MCM-41

نستنتج أن توازن الإدمصاص يكون سريعا في غضون الخمس دقائق الأولى من التماس لكلا المعدنين ( $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) مع المركب MCM-41.

حراريات الإدمصاص على MCM-41 تتبع نموذج Langmuir و Temkin.

اعتمادا على نموذج Temkin فان امتصاص أيونات  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  في المركب MCM-41 هو طارد للحرارة حسب قيمة  $\Delta Q$  (قيمة سالبة).

**كلمات البحث:** الإدمصاص، والمعادن الثقيلة، و المركب ذا الثقوب المتوسطة الحجم، السيليكات.

# Sommaire

---

Introduction générale	
<b>Chapitre I : Silice mésoporeuse organisée (SMO)</b>	<b>1</b>
I. Historique	1
I.1. Silices mésoporeuse organisée	2
1. Généralité sur la silice	2
2. Nature des groupements de surface	2
I.2. Matériaux aux tensioactifs structurant	3
I.3. Généralités sur les matériaux poreux	6
1. Classement	7
2. Matériaux mésoporeux organisés de type MCM-41	8
I.4. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux	9
1. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	10
2. Mécanisme transcriptif LCT	10
3. Mécanisme d'hydrolyse-condensation du TEOS par Méthode sol-gel	11
I.5. Interactions tensioactif précurseur	13
I.6. Paramètres affectent la synthèse	16
<b>Chapitre II : Adsorption des métaux lourds</b>	<b>19</b>
II.1. Métaux lourds et environnement	17
1. Espèce étudiée le Nickel	20
2. Espèce étudiée le Plomb	23
II.2. Phénomène d'adsorption	24
II.2.1. Caractéristiques de l'adsorption	24
II.2.2. Cinétique d'adsorption	26
II. 3. Isotherme d'adsorption	27
II.3.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	28
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
II.5. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds sur des adsorbants	32
<b>Chapitre III. Protocol expérimental</b>	<b>34</b>
III.1. Synthèse du matériau MCM-41 purement silicique	34

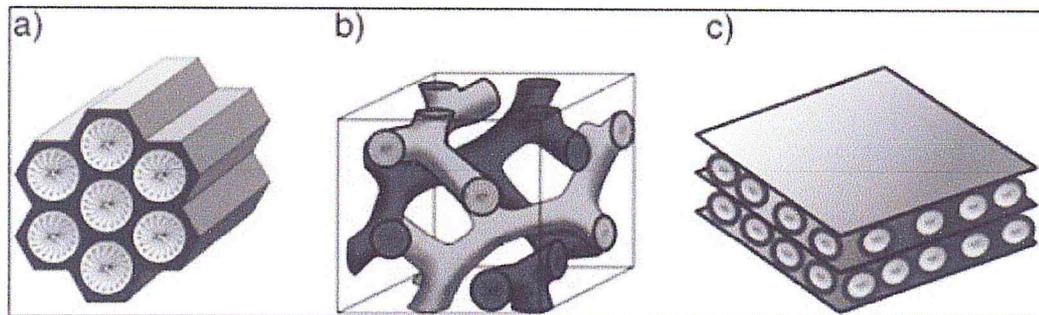
# Sommaire

---

II.1.1. Mode opératoire « matériau MCM-41»	34
III.2. Optimisation de l'adsorption du Ni(II) et Pb(II) sur le matériau mésoporeux silicaté MCM-41	36
III.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption :	36
III.2.2. La cinétique d'adsorption	36
III.2.3. Effet du PH	37
III.2.4. Effet de la concentration	37
III.2.5. Effet de rapport adsorbant/adsorbat	38
III.2.6. Isotherme d'adsorption	38
III.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	38
<b>Chapitre IV. Résultats et discussion</b>	39
IV.1. Résultats de caractérisation des matériaux synthétisés	39
IV.1.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR	39
IV.1.2. Caractérisation par DRX	41
IV.2. Résultats d'adsorption du Nickel et du Plomb	42
IV.2.1. Cinétique d'adsorption	42
IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du nickel et du plomb	43
IV.2.2.1. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre de MCM-41	45
IV.2.2.2. Modèle de la diffusion intraparticulaire de MCM-41	46
IV.2.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption	48
IV.2.3.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption	49
IV.2.3.2. Effet de la concentration initial des ions Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	50
IV.2.3.3. Effet du rapport adsorbant/adsorbat	51
IV.2.4. Détermination des isothermes d'adsorption	52
IV.2.5. Modélisations d'adsorption	51
IV.2.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des métaux lourds par MCM-41	53
<b>Conclusion</b>	60
<b>Références bibliographiques</b>	

l'agent structurant est assurée par des piliers. Par similitude avec l'augmentation de la concentration pour les tensioactifs en solution aqueuse, on peut donc également changer le type d'arrangement des mésophases avec la succession de phases hexagonales, cubiques et lamellaires juste en variant le rapport CTAB/TEOS[21] (Figure I.5).

- CTAB/TEOS = 0,6 : une phase hexagonale (MCM-41)
- CTAB/TEOS = 1 : une phase cubique (MCM-48)
- CTAB/TEOS = 1,3 : une phase lamellaire (MCM-50)

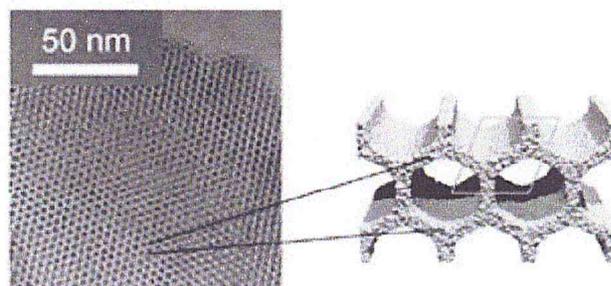


**Figure I.5:** Représentation des structures de matériaux mésoporeux (a) MCM-41, (b) MCM-48 et (c) MCM-50 [21].

## 2. Matériaux mésoporeux organisés de type MCM-41 :

En faisant varier la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant entre 8 et 18 atomes de carbone, Beck et coll. [22] sont parvenus à préparer des MCM-41 présentant des diamètres de pores variant de 1,5 à 4,5 nm environ.

Du fait de leurs propriétés spécifiques (distribution étroite de la taille des pores, diamètres modulables, surfaces spécifiques élevées supérieures à 1000 m<sup>2</sup>/g), ces matériaux sont souvent utilisés comme modèles (Figure I.6).



**Figure I.6:** Image MET de la structure en nid d'abeille du MCM-41 et schéma des pores cylindriques en 2D.

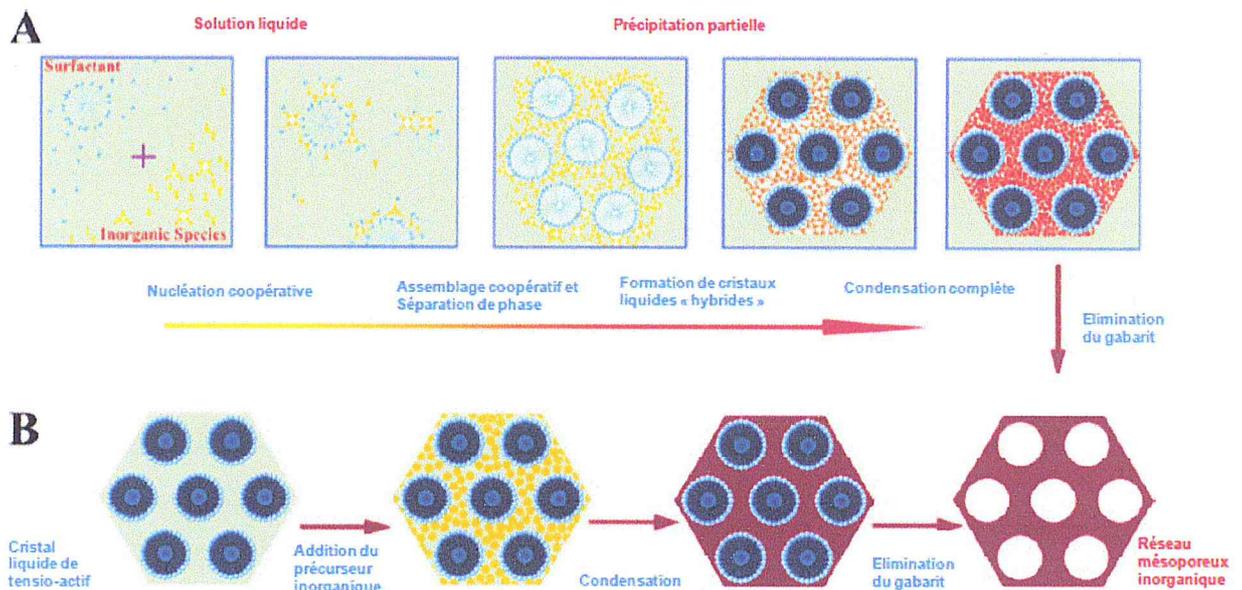
Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser.

#### I.4. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux :

De nombreuses études ont été dédiées aux mécanismes intervenant lors de la formation des mésopores. Tout en reposant sur l'assemblage structuré de tensio-actifs, deux mécanismes différents sont actuellement proposés et discutés pour expliquer la formation de ces matériaux [23]. Ils sont représentés dans la figure I.7:

**A :** la concentration en tensioactif est si importante que la phase cristalline liquide se forme sans nécessité la présence d'un précurseur inorganique (TEOS ou TMOS) dans le milieu. Le réseau silicaté s'organise alors autour des micelles déjà auto-assemblées. Il s'agit du mécanisme « true liquid-crystal template » ;

**B :** la concentration en tensioactif est faible, les cristaux liquides se forment grâce à un assemblage coopératif entre ces molécules et celles de précurseurs inorganiques déjà présents dans le milieu (mécanisme « cooperative liquid-crystal template »).



**Figure I.7:** formation des mésopores : **A :** mécanisme d'assemblage concentré entre le tensio-actif et le précurseur inorganique. **B :** mécanisme cristal-liquide vrai, suivi de la condensation inorganique. [23]

### 1. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM :

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (figure I.8) consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la Silice [24].

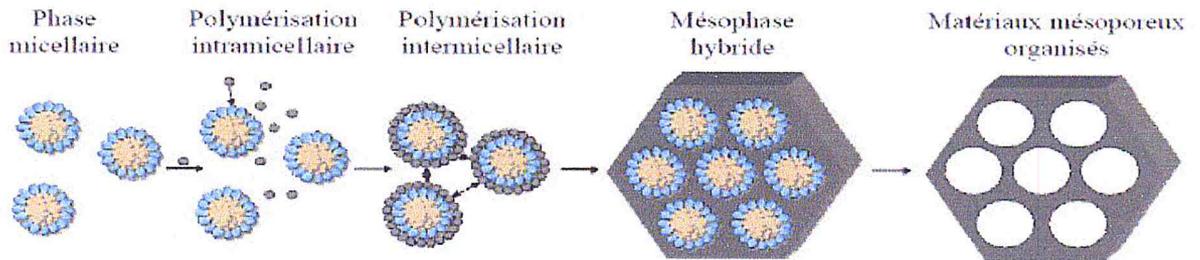


Figure I.8: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [25].

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

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

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

### 2. Mécanisme transcriptif LCT :

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S (Figure I.9). Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard pour d'autres synthèses.

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

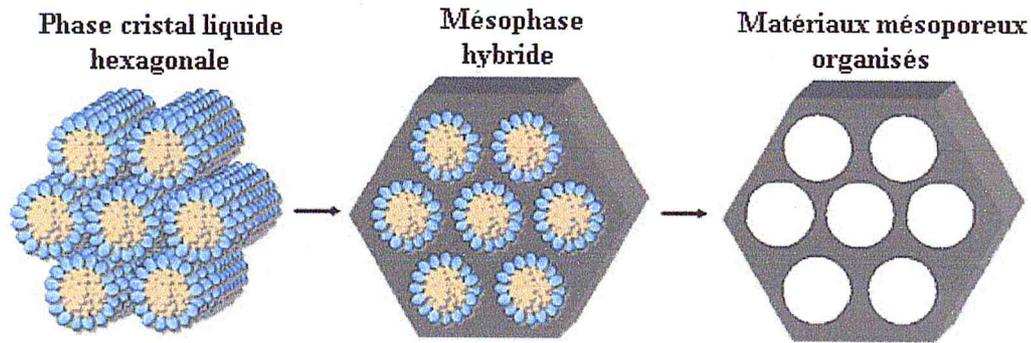


Figure I.9: Mécanisme transcriptif LCT [25].

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

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

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

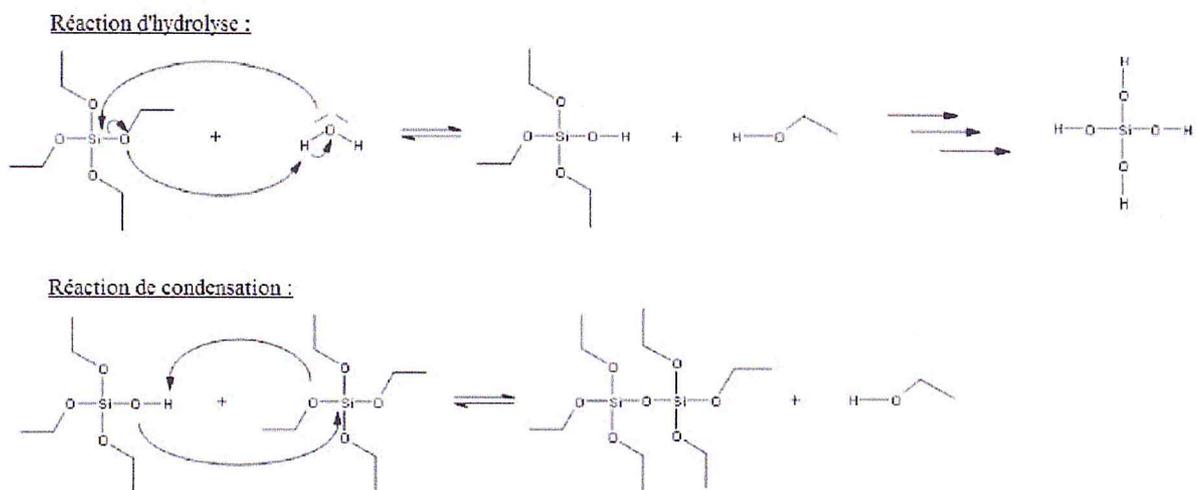
Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

### 3. Mécanisme d'hydrolyse-condensation du TEOS par Méthode sol-gel :

Découvert par Ebelmann en 1846 [26], est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation de "solution-gélification". Ce procédé est basé sur des réactions de polymérisation inorganique [27], dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique  $M(OR)_z$ , où M est un atome métallique (ou un atome de silicium) et R un groupement alkyle, s'hydrolyse et se condense à température et pression modérées. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

$Si(OET)_4$  montre une réactivité beaucoup plus faible. L'hydrolyse s'effectue par l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium du TEOS. Cette attaque est plus facile que l'atome du précurseur alcoolate qui

présente un caractère électropositif important, ce qui n'est pas le cas des siliciums. Il faut donc avoir recours à une catalyse acide ou basique dont le mécanisme a été proposé dans le cadre d'alkyltrialkoxysilanes [28]. En milieu basique, quant à elle, fait intervenir un mécanisme à deux étapes avec formation d'un intermédiaire pentacoordiné stable. Il est à signaler que le TEOS et l'eau ne sont pas miscibles. Toutefois, bien qu'il soit courant d'employer un solvant commun, un alcool par exemple, afin de rendre les réactions d'hydrolyse-condensation plus rapides, ce n'est pas une condition obligatoire dans la mesure où l'alcool, issu de l'hydrolyse de TEOS, est suffisant pour homogénéiser l'ensemble (figure I.10) [28].



**Figure I.10:** Mécanisme succinct d'hydrolyse suivi de condensation amenant à la formation de l'oxyde de silicium à partir d'un organosilane.

Le résultat des réactions d'hydrolyse et de condensation dans une solution colloïdale (sol de silice) dépend de nombreux facteurs comme la température, la force ionique et le pH. Un sol de silice (colloïde) est normalement stable dans les conditions ambiantes pendant un temps infini à moins que la formation de gel ou la floculation soit induite par une variation de la force ionique, de la température ou du pH.

La formation du réseau silicaté des MCM-41, par hydrolyse puis condensation du précurseur silicique (le plus souvent le tétraéthoxysilane) suivant le procédé sol-gel (figure I.11), s'effectue alors autour des micelles auto-assemblées de tensioactif de type cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), en milieu basique. L'élimination du tensioactif, par extraction ou calcination, conduit au matériau final.

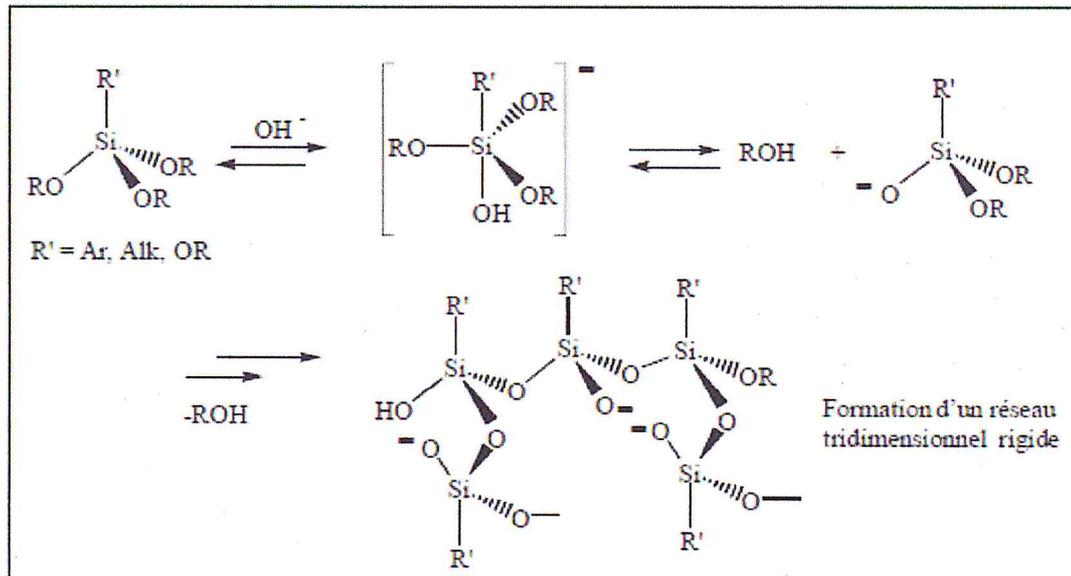


Figure I.11: Procédé sol-gel

### I.5. Interactions tensioactif précurseur :

L'assemblage des tensio-actifs organiques et des précurseurs inorganiques pour former le matériau mésoporeux est régi par des interactions faibles [29] comme des liaisons hydrogène, des forces de van der Waals, ou encore des forces de Coulomb entre espèces chargées.

Stucky et al. [30] établirent un classement de ces interactions électrostatiques de Coulomb suivant les espèces concernées : S<sup>+</sup>I<sup>+</sup>, SI<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>XI<sup>+</sup>, S<sup>-</sup>XI<sup>+</sup> (S : tensio-actif, I : précurseur inorganique, X : contre-ion). Pinnavaia et al. [31] préparèrent ensuite des silices mésoporeuses en conditions neutres suivant un mécanisme S<sup>0</sup>I<sup>0</sup> faisant intervenir des forces de van der Waals ou des liaisons hydrogène (figure I.12).

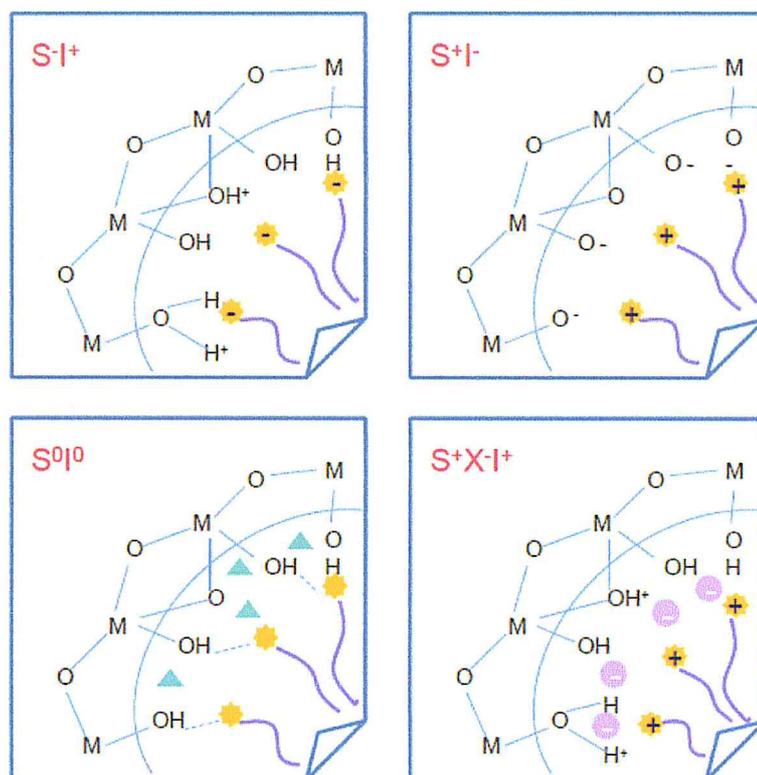


Figure I.12: Exemples d'interactions entre le tensio-actif et le réseau inorganique [32].

▲ : le solvant, ● : le contre-ion.

➤ **Electrostatique : [33]**

- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées  $S^+I^-$  ou  $S^-I^+$ .
- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion ( $X^-$  ou  $M^+$ ) :  $S^+X^-I^+$  ou  $SM^+I^-$ .
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion :  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ .

➤ **Mécanisme S+I- (voie de synthèse "Mobil"):**

L'addition d'un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdale, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des

### **I.6. Paramètre affectent la synthèse :**

Les propriétés, du matériau final, dépendent de plusieurs paramètres. La source de silice, la nature ainsi que la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif sont des facteurs liés aux réactifs de la synthèse. Le pH, la température du milieu et l'agitation sont des facteurs réactionnels qui influencent fortement les propriétés finales du matériau (diamètre de pore, surface spécifique, volume poreux...).

#### **1. Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structure :**

La longueur de la chaîne alkyle de l'agent structure influe fortement sur le diamètre des pores, la surface spécifique, le volume poreux des matériaux mésoporeux, la formation et la stabilité des phases micellaires. (Tableau I).

**Tableau I :** Influence de la longueur de la chaîne alkyl sur les paramètres physico-chimiques [36].

Matériaux	$a_0$	SBET ( $m^2/g$ )	$V_{pore}$	$d(\text{Å})$
C <sub>14</sub> -MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9
C <sub>16</sub> -MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1
C <sub>18</sub> -MCM-41	4.80	995	0.79	38.3

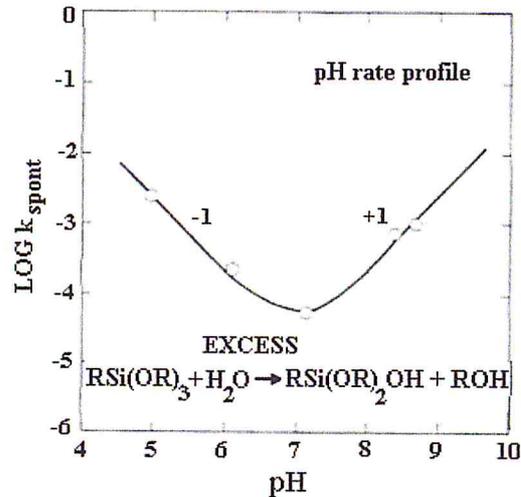
$a_0$  : paramètre de la maille hexagonale

$d$  : diamètre des pores

#### **2. Influence du pH du milieu réactionnel :**

Certes, la vitesse réactionnelle de chaque étape d'hydrolyse et de condensation dépend des conditions du milieu comme la température et la force ionique mais le paramètre le plus important est le pH :

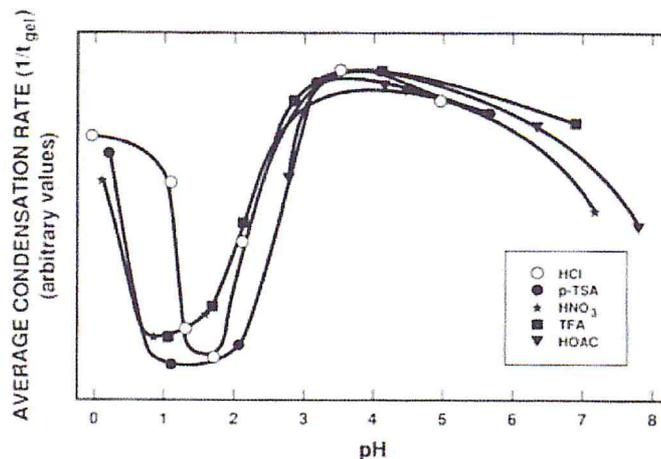
- **La réaction d'hydrolyse :** (Figure I.13) peut être catalysée par un acide ou par une base minérale. En milieu basique, c'est l'attaque nucléophile des ions OH<sup>-</sup> sur l'atome de silicium qui provoque le départ de l'alkoxyde. Le profil de la vitesse d'hydrolyse en fonction du pH montre que la vitesse d'hydrolyse des liaisons siloxanes est élevée pour des valeurs de pH faibles (<4) et élevées (>9). Elle passe par un minimum à pH=7.



**Figure I.13 :** Variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction du pH [37].

En effet, comme le montre la figure I.13 la réaction d'hydrolyse peut être catalysée à pH acide ou à pH basique tandis qu'un pH neutre mène à des vitesses d'hydrolyse plus lentes. En conditions basiques, la molécule d'eau est dissociée en anion hydroxyle qui va attaquer l'atome de silicium.

- **La réaction de condensation :** (Figure I.14) génère le réseau tridimensionnel silicique. Elle dépend de l'acidité des silicates en solution. Lorsque le pH augmente, les anions silicates se forment et se comportent comme des agents nucléophiles forts. Ils attaquent les sites électro-négatifs portant les alkoxy-silanes déprotonés et cela favorise la ramification des structures siliciques.



**Figure I.14:** Variation du taux de condensation d'une source d'alkoxy-silane en fonction du pH [37].

# *Introduction*

---

## Introduction générale

---

De nos jours, le problème des métaux lourds présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Les métaux lourds les plus abondants sont le chrome, le nickel, le zinc, le cuivre, le plomb, et le cadmium.

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation, coprecipitation, les procédés membranaires, et l'adsorption sur matériaux organiques ou minéraux, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations.

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Elle est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux, Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. Parmi ces adsorbants on a étudié les silices mésoporeuses organisées (SMO) fonctionnalisées par des groupements organiques appropriés.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO), depuis leur découverte au début des années 90, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure à celle des zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'envisager leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

# Introduction générale

---

Notre travail porte sur l'étude comparative de la capacité d'adsorption des ions métalliques comme le  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sur le matériau mésostructuré de type **MCM-41** (Mobil Composition of Matter).

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

Le premier volet concerne la synthèse de matériau mésoporeux de type **MCM-41** selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif à partir de molécules de tensioactifs cationique et leur application dans l'adsorption du Nickel(II) et le Pb (II).

Le deuxième volet concerne la caractérisation de matériau synthétisé et l'exploitation des résultats de l'adsorption.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux organisés et plus particulièrement sur les silices mésoporeuses de type MCM-41.
- Le deuxième chapitre décrit la toxicité des Eléments Traces Métalliques (ETM) et particulièrement le nickel et le plomb, ainsi le phénomène d'adsorption et les principales théories qui le régissent.
- Le troisième chapitre est consacré à la préparation du matériau mésoporeux ainsi que leur application à l'adsorption du nickel et le plomb et les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre décrit les résultats et les discussions.

Et on termine par une conclusion.

# *Chapitre I*

---

*Silices mésoporeuses  
organisées (SMO)*

## I. Historique :

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommé Kanémite possédant des couches de silices lamellaires [1]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie *Mobil Oil* ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [2] et regroupés sous le nom générique de M41S [3]. Il est assez intéressant de constater que ces matériaux, japonais et américain, présentent de fortes ressemblances. Même si la paternité de cette découverte semble être remise en cause par ces travaux, il apparaît néanmoins que les nombreuses découvertes de Mobil ont donné un remarquable essor à cette branche de la chimie des matériaux [4].

De nombreux travaux ont ainsi porté sur la compréhension des mécanismes de formation des MCM-41 (Hoffmann et al. 2006 [5]).

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice.

Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou par extraction. Le concept de Template permet de fabriquer directement une réplique inorganique de la structure formée par le tensioactif en solution, il semble nécessaire, afin de mieux appréhender la chimie des matériaux mésoporeux, de procéder dans un premier temps à un bref rappel sur la chimie des surfactants et d'autre part sur la chimie des silicates en solution aqueuse.

## I.1. Silices mésoporeuses organisées (SMO) :

### 1. Généralités sur la silice :

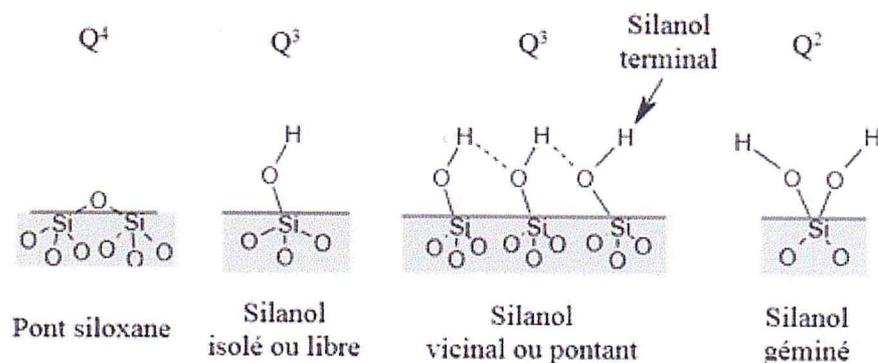
La silice est un matériau naturel présent dans les minerais (quartz) et dans les plantes (riz et bambou). C'est un composé de silicium et d'oxygène ( $\text{SiO}_2$ ) et peut être cristallin ou amorphe. Pour la silice cristalline, ses molécules doivent être disposées dans un motif répétitif trois dimensions. La silice amorphe n'a pas de structure cristalline, les opales sont un type de silice non cristalline.

La plupart des silices utilisées à des fins chimiques possèdent une origine synthétique. La silice amorphe se présente sous différentes formes ; selon l'application désirée, des fibres, des feuillets, des sols, des gels ou des poudres peuvent être préparées. La silice amorphe de fine granulométrie est le matériau le plus utilisé en chromatographie. Les supports de silice sont toujours supérieurs aux autres supports en termes d'efficacité, de rigidité et de performance.

Les silices mésoporeuses sont utilisées en catalyse et en adsorption. Notons que les propriétés chimiques des surfaces des silices mésoporeuses peuvent être modifiées par l'incorporation de groupement fonctionnels en surface ou bien à l'intérieur des canaux [6].

### 2. Nature des groupements de surface :

La réactivité de la silice est essentiellement gouvernée par la nature des groupements présents à sa surface, parmi lesquelles les groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) et les groupements siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) (figure I.1).



**Figure I.1 : Différents groupements en surface de la silice**

La réactivité de la silice est conditionnée par ses propriétés de surface, puisque c'est au niveau de cette dernière que se déroulent les processus d'interactions chimiques et

physiques avec le milieu. La caractérisation et l'étude de la surface de silice ont pour cette raison fait l'objet de nombreux travaux [7].

## **I.2. Matériaux aux tensioactifs structurant :**

En 1992, les chercheurs de la société Mobil ont pour la première fois mis en évidence une structuration de matériaux siliciques et aluminosiliciques autour d'agrégats de tensioactifs (halogénure d'alkyltriméthylammonium) [8]. Les matériaux ainsi obtenus, dénommés MCM (Mobil Composition of Matter) présentent après l'élimination de la partie organique des caractéristiques inhabituelles : une grande surface spécifique, un grand volume poreux, une porosité régulière et de taille ajustable. La porosité est organisée par la phase du tensioactif et peut présenter plusieurs symétries différentes : hexagonale, cubique ou lamellaire. Le tensioactif, dans cette synthèse, joue le rôle d'agent structurant.

### **1. Définition d'un tensioactif « ou surfactant » :**

Un surfactant (Surface Active Agent) est une molécule amphiphile qui possède deux parties d'affinités opposées :

- Une partie hydrophobe non polaire, généralement chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluor carbonée contenant 8-18 atomes de carbone.
- Une partie hydrophile non ionique, ionique ou zwitterionique est accompagnée par un contre ion dans les deux derniers cas (Figure I.2).

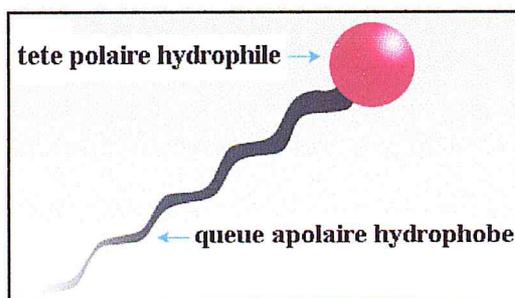


Figure I.2 : Schéma simplifié d'une molécule amphiphile

### **2. Classification des surfactants :**

Les tensioactifs organiques "classiques" appartiennent à la famille des sulfates et sulfonates, des copolymères à blocs et des sels d'ammonium quaternaires. Parmi ceux

ci, les tensioactifs ayant une nature diphilique (lipo- et hydro-phile) peuvent être classifiés comme anioniques, cationiques, amphiphiliques et non-ioniques [9].

- **Les tensioactifs anioniques :**

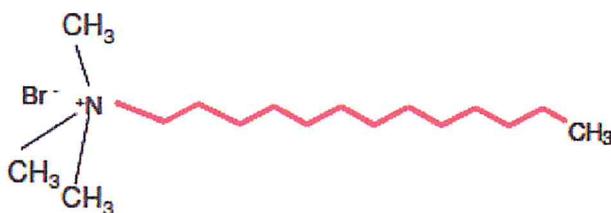
Se dissocient dans l'eau et forment des anions à chaîne alkyle longue. Les sels des acides carboxyliques,  $\text{RCOO}^- \text{Me}^+$ , sont un exemple parmi d'autres. R correspond à une chaîne entre  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_{18}$  et  $\text{Me}$  est un cation alcalin comme  $\text{Na}^+$  (savons solides),  $\text{K}^+$  (savons liquides) ou autre.

- **Les tensioactifs cationiques :**

Forment des cations organiques par dissociation dans l'eau. Parmi les exemples possibles, les sels d'ammonium quaternaires,  $\text{C}_n\text{-N}^+(\text{R})_3$  ont été beaucoup étudiés et seront ceux utilisés dans les études présentées dans ce manuscrit.  $\text{C}_n$  est une chaîne alkyle longue ( $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ ) et R est la tête polaire composée d'un groupement aliphatique généralement de petite taille (groupe méthyle, éthyle, etc.).

➤ **Comportement des halogénures d'alkyle ammonium en solution :**

Bien que notre intérêt se soit focalisé sur les tensioactifs cationiques et, en particulier, les sels d'ammonium quaternaires, les points discutés par la suite peuvent être généralisés à tout tensioactif. *Le bromure de cetyltriméthylammonium*, CTAB, est le tensioactif de référence dans ce manuscrit et tout le travail montré provient de différentes études sur le CTAB en solution. Le CTAB est caractérisé par une chaîne alkyle comprenant seize atomes de carbone et une tête polaire de type triméthylammonium positivement chargée avec un ion bromure comme contre-ion.



Le Bromure de cetyltriméthylammonium, CTAB

- **Les tensioactifs amphiphiles :**

Ont un groupement acide (carboxylique) et, en même temps, un groupement basique (amine substituée). Selon le pH ( $\text{pH} < 4$ ,  $\text{pH} > 9$  ou  $4 < \text{pH} < 9$ ) ils peuvent se comporter comme des substances cationiques, anioniques ou neutres. Ils sont néanmoins peu courants.

- **Les tensioactifs non-ioniques :**

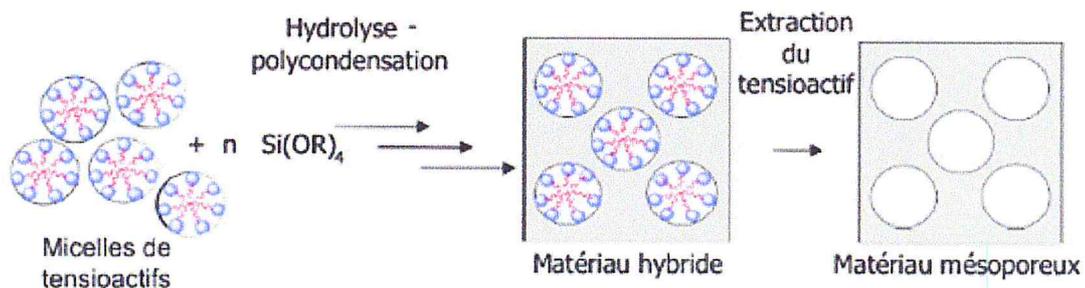
Sont solubles en milieu acide et basique sans donner lieu à aucune dissociation. De manière générale, ce type de tensioactifs sont souvent des copolymères à blocs. Deux grandes familles ont été utilisées pour la synthèse de matériaux mésoporeux : *les Brij* et *les Pluronic*

**Les Brij :** qui ont une partie hydrophile formée par un nombre moyen  $n$  de groupements éthylène oxyde  $-(CH_2CH_2O)_nH$  et une queue hydrophobe formée par des chaînes aliphatique de longueur (entre 8 et 9 atomes de carbone).

### 3. **Rôle des tensioactifs:**

L'utilisation de tensioactif a permis d'aboutir à une nouvelle génération de silice mésoporeuse caractérisée par une surface spécifique très élevée, de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Durant la synthèse de silice mésoporeuse, les espèces silicates s'organisent autour des micelles formées par le tensioactif utilisé par voie sol-gel (figure I.3). L'intérêt de ce type de synthèses 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...)[10].



**Figure I.3 :** représentation schématique de l'élaboration d'un matériau mésoporeux.

Par élévation de température ou par lavage à l'aide d'un solvant spécifique du surfactant, il est ensuite possible d'extraire la partie organique, ce qui conduit à un matériau inorganique à porosité contrôlée et organisée appelé **mésoporeux**.

**Remarque :**

- L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne permet un ajustement de la taille des pores.
- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, dans certains cas, on utilise un agent organique auxiliaire ou agent de gonflement, généralement un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, qui va se loger au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et entraîner une augmentation sensible de la taille des micelles [11].
- Des traitements post-synthèse comme un traitement hydrothermal peuvent conduire à une augmentation de la taille des mésopores [12].

**I.3. Généralités sur les matériaux poreux :**

Les matériaux poreux sont présents partout dans la nature, à l'exemple du bois, du liège, des éponges, des os. . . La création de la porosité naturelle est complexe, mais les processus de sa formation suivent tous la règle de la consommation du minimum de matière pour une stabilité optimale de la structure globale.

L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernière caractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées et cimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, connus comme étant les espaces poreux.

Bien que généralement les pores soient très irréguliers et polydisperses, trois types de pore sont définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [13]:

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

La figure I.4 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

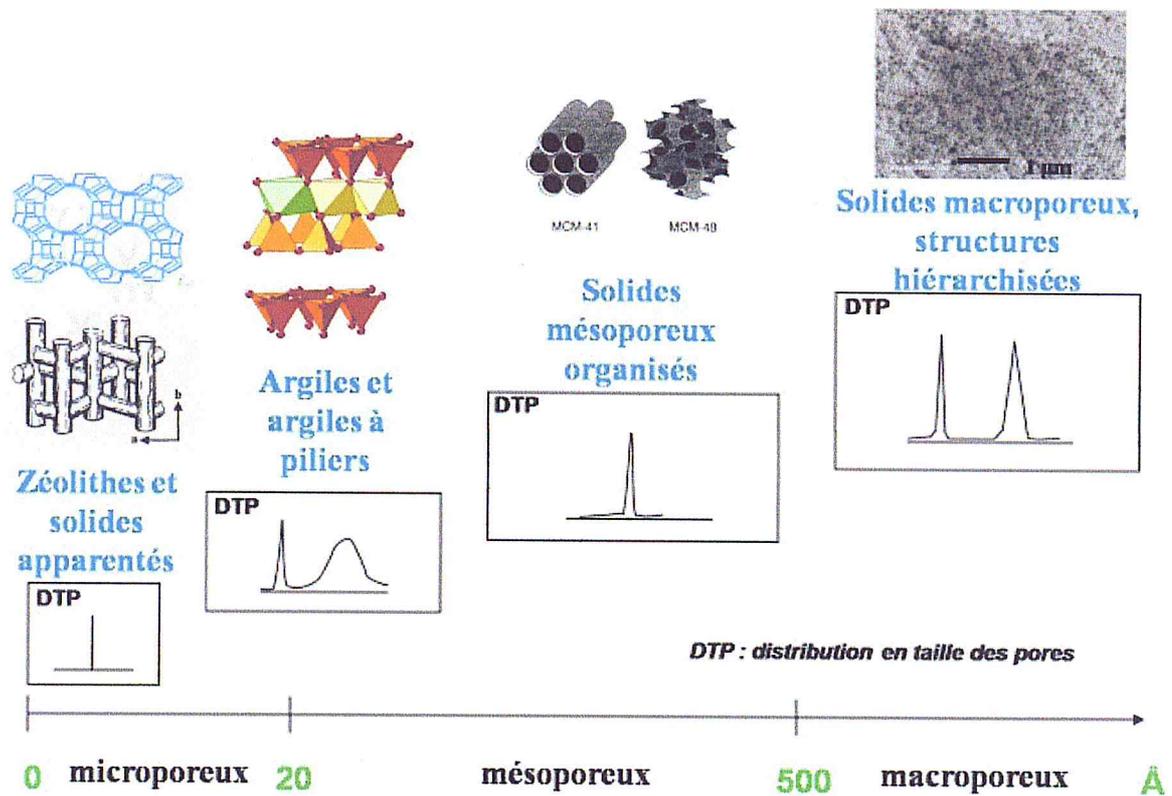


Figure I.4: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [14].

Dans le domaine des matériaux inorganiques, une recherche importante et active est actuellement menée sur l'obtention et l'étude de matériaux poreux [15]. En effet, beaucoup des propriétés physiques comme la densité, la conductivité thermique ou la résistance, dépendent de la porosité et de la structure poreuse du solide. De plus, la porosité influence la réactivité chimique et les interactions physiques des solides avec les gaz et les liquides. Un contrôle de la porosité est donc de grande importance pour les applications industrielles [16] dans le domaine des membranes [17], des catalyseurs, des adsorbants [18], des matériaux de structure, des céramiques [19], des isolants thermiques [20], acoustiques, ou électriques.

### 1. Classement

Dans cette famille (M41S), il existe trois classes de MCM (Mobil Crystalline Material) : des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41, des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 et des matériaux de symétrie lamellaire nommés MCM-50. Dans ces derniers, la stabilité des feuillettes de silice après élimination de

Au niveau de la condensation des espèces hydrolysées, le graphique de la figure I.14 nous indique une vitesse relativement faible en conditions acide tandis que la réaction sera beaucoup plus rapide en milieu neutre et basique.

*Références*

*Bibliographiques*

---

# Référence bibliographie

---

## Chapitre I

- [1]: S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, J. Mol. Catal A: Chem. 223 (2004) 241.
- [2]: R.Kumar, S.Sithambaram, S.L. Suib J.Catal. 262 (2009) 304.
- [3]: 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.359, 710, (1992).
- [4]: T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. Advances in Colloid and Interface Science 103, 121, (2003).
- [5]: F. Hoffman, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45, 3216.
- [6]: G. A. Ozine, E. Chomski, D. Khuchalani, M. J. MacLachlan; Mesochemistry. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 3 (2), (1998), 181-193.
- [7]: P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, 2004, 62, 1005-1028.
- [8]: Beck, J.S; et al; J. Am. Chem. Soc, (1992). 114: p. 10834-10843.
- [9]: E.D. Shchukin, A.V. Pertsov, E.A., Amelina et A.S. Zelenev, Colloid and Surface Chemistry, p.133, Editions Elsevier, Amsterdam, 2001
- [10]: Chen, F; Huang, L; Li. Q. Chem. Mater., 9 (1997), 2685.
- [11]: Lefèvre, B; Galarneau, A.; Lapichella, J.; Petitto, C. ; Di Renzo, F. ; Fajula, F. Chem. Mater., (2005), 17, 601.
- [12]: Kleitz, F., Choi, S. H.; Ryoo, R. Chem. Commun., (2003), 9, 2136.
- [13]: D. H. Everett. « Appendix II: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units; part I: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry ». Pure Appl. Chem, 1972, 31(4), 578-638.
- [14]: P. Behrens, Adv. Mater, 1993, 5, 127.
- [15]: "International Conference on Materials for Advanced Technologies 2005: Special issue on novel porous materials for emerging applications". *Journal of Porous Materials*, 2006, 13(3), 185-443.
- [16]: A. Kelly. "Why engineer porous materials?". *Phil. Trans. Roy Soc. London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2006, 364(1838), 5-14.
- [17]: K.-V. Peinemann and S. P. Nunes. "Membrane application". *Handbook of Porous Solids*, 2002, 4, 2507-2532.

## Référence bibliographique

---

- [18]: M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody, and S. Kokot. "Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties". *J. Porous Mater.*, **2003**, *10*(3), 159–170.
- [19]: A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler. "Processing routes to macroporous ceramics: a review". *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*(6), 1771–1789.
- [20]: V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, and D. Barbier. "Thermal isolation in microsystems with porous silicon". *Sens. Actuators, A: Physical*, **2002**, *A99*(1-2), 13–24.
- [21]: J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker and et al., *Chem. Mater.* 1994, *6*, 2317-26.
- [22]: 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 and E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 10834-10843.
- [23]: Wan, Y. ; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(7), 2821.
- [24]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [25]: Kévin Zimny « Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin » thèse de doctorat, Nancy Université, novembre **2010**.
- [26]: J. J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* 1846, *57*.
- [27]: C. Jeffrey Brinker et George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press Inc, 1990).
- [28]: C. J. Brinjer, G. W. Scherer in *Sol-Gel Science; the Physics and Chemostry of Sol-Gel Processing*, (1990), Academic Press, San Diego.
- [29]: Wan, Y. ; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(7), 2821.
- [30] : Huo, Q. ; Margolese, D.I. ; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M., Schuth, F.; Stucky, G.D. *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [31] : Bagshaw, S.A. ; Prouzet, E. ; Pinnavaia, T.J. *Science* **1995**, *269*, 1242.
- [32] : Soler-Illia, G.J.A.A. ; Sanchez, C. ; Lebeau, B. ; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- [33]: P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **1994**, *368*, 321.
- [34]: A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Micro. Meso. Mater*, **1997**, *9*, 95.
- [35]: R. Ryoo, J. Man Kim, *Chem. Commun*, **1995**, 711.
- [36] : F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, *45*, 3216.

## Référence bibliographie

---

[37]: Samuel Martinquet « Conception de nanovecteurs à base de matériaux silicatés mésoporeux hautement structurés organomodifiés pour la délivrance contrôlée de molécules médicamenteuses » thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Septembre 2009.

# *Chapitre II*

---

## *Adsorption des métaux lourds*

## II.1. Métaux lourds et environnement :

- **Définition des métaux lourds :**

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5\text{g/cm}^3$  [1] D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- **Les métaux essentiels :**

Ce 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 [2]. Certains 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 des lipides [3].

- **Les métaux toxiques :**

Ils ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [4].

- **Origine et la classification des métaux lourds :**

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l'environnement qui sont l'air, l'eau et le sol, mais en général en quantités très faibles.

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge.

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.

Tableau II.1 : Classification périodique des éléments [5].

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astat	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																
89 La Lanthane	90 Ce Cérium	91 Pr Praseodyme	92 Nd Néodyme	93 Pm Prométhium	94 Sm Samarium	95 Eu Europium	96 Gd Gadolinium	97 Tb Terbium	98 Dy Dysprosium	99 Ho Holmium	100 Er Erbium	101 Tm Thulium	102 Yb Ytterbium	103 Lu Lutétium			
99 Ac Actinium	100 Th Thorium	101 Pa Protactinium	102 U Uranium	103 Np Neptunium	104 Pu Plutonium	105 Am Américium	106 Cm Curium	107 Bk Berkélium	108 Cf Californium	109 Es Einsteinium	110 Fm Fermium	111 Md Mendélévium	112 No Nobélium	113 Lw Lawrencium			

Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le bore), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation « éléments traces métallique » (ETM) est préférable à celle de métaux lourds.

1. Espèce étudiée le Nickel :

Le nickel, qui fait l'objet de notre étude, est un métal blanc bleuâtre ou poudre grise, de forte masse atomique (58.69 g/mol), de numéro atomique 28 et de masse volumique de 8,9 g/cm<sup>3</sup>.

C'est un élément dur, malléable et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est classé comme le 28<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 0.008% en poids.

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications industrielles grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage.

- Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel, au cuivre et zinc pour fabriquer du maillechort.
- Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...).
- Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique.
- Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques.
- Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique.
- Il est utilisé comme mordant pour les textiles.

◆ **Effets toxiques du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement :**

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer, elle est connue depuis l'antiquité. A une concentration plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des effets graves sur l'être humain et sur l'environnement. Ces effets dépendent de plusieurs facteurs, dont la concentration des métaux absorbée ainsi que la durée et la fréquence d'exposition.

Le nickel, comme la majorité des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur le milieu vivant.

Impacts du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement :

Tableau II.2 : Effets du nickel sur l'environnement [6]

Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
Toxique sur la majorité des plantes, provoque des changements de la composition des algues à partir de $2\mu\text{g}$ de $\text{Ni}^{2+}$ /L	Réduction de la calcification de squelette. Augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine. Diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. Concentration létale est $>1$ mg/L	La concentrations létale typique est de l'ordre de 0.5 à 20 mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique

Tableau II.3 : Effet toxiques du nickel sur la santé humaine [6,7]

Modes d'absorption	Effets	
	Aigues	Chroniques
<b>Inhalation</b>	Maux de tête, vertiges, nausées, Perturbations visuelles, débilité Toux sèche, dyspnée, cyanose, tachycardie, symptômes gastro-intestinaux	Bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale, Asthme, cancer des poumons et du nez
<b>Ingestion</b>	Arrête cardiaque, nausées, vomissement, crampes abdominales, maux de tête Sensation d'ébriété	Troubles digestifs
<b>Cutané</b>	Dermatite de contact	Différentes allergies

## 2. Espèce étudié le plomb :

Le plomb fait partie de la grande famille des métaux lourds. Il est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère.

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches.

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire, il existe sous forme métallique, inorganique et organique. L'essentiel de ses caractéristiques est mentionné dans le tableau II.4

**Tableau II.4 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.**

<b>Numéro atomique</b>	<b>82</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>207,2 g.mol<sup>-1</sup></b>
<b>Masse volumique</b>	<b>11,34 g.cm<sup>-3</sup> à 20°C</b>
<b>Température de Fusion</b>	<b>327 °C</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>1755 °C</b>
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	<b>0,154 nm</b>

### ◆ 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. Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire.

### ◆ Utilisations industrielles :

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

Batteries plomb-acide; Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ; Munitions ; Verres et céramiques ; Peintures ; et Gaines de câbles.

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargée en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide-liquide et l'adsorption, etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable [8].

## **II.2. Phénomène d'adsorption :**

- **Définition :**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [9]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [10].

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

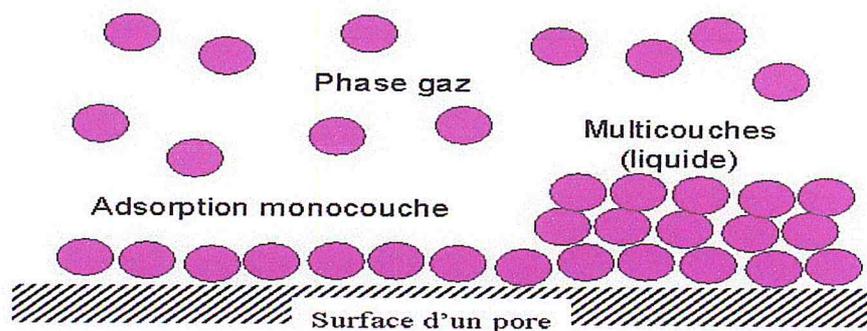


Figure II. 1 : phénomène d'adsorption [11]

### **II.2.1. Caractéristiques de l'adsorption :**

- ✚ **Adsorption physique [12] :**

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

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

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [13].

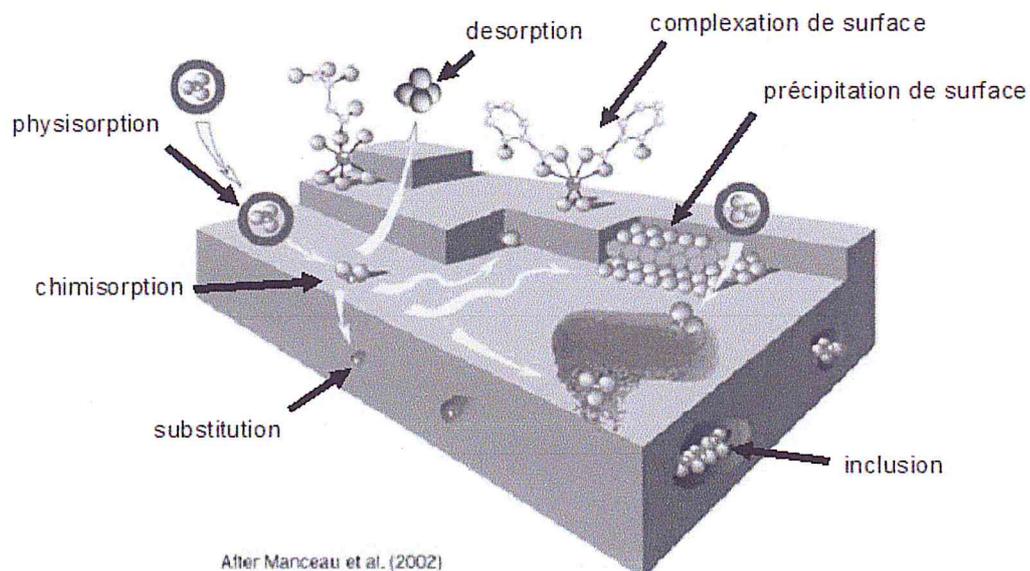
- L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

#### ⚡ Adsorption chimique :

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 [14].

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [15, 16, 17, 18].

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.



**Figure II.2 :** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau et al. 2002).

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau II.5.

**Tableau II.5:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

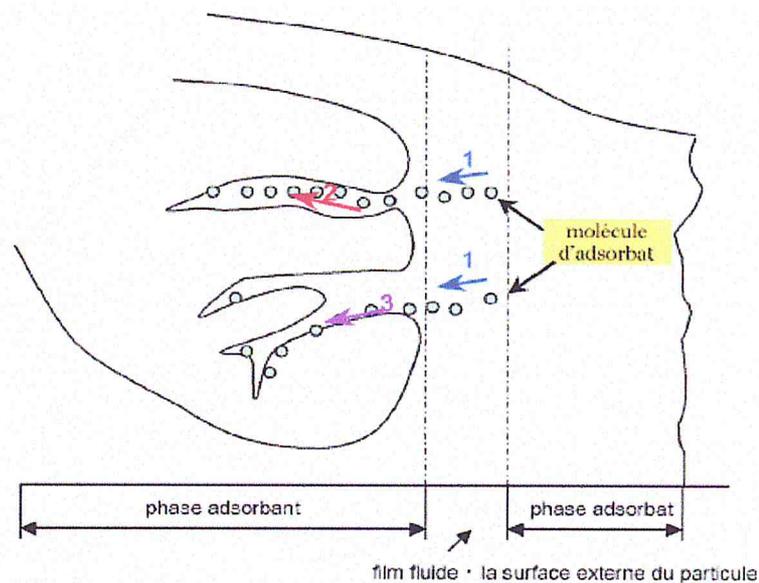
<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	<i>Liaison de Van Der Waals</i>	<i>Liaison chimique</i>
<i>Température du processus</i>	<i>Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat</i>	<i>Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat</i>
<i>Individualité des Molécules</i>	<i>Individualité des Molécules est conservée</i>	<i>Destruction de l'individualité des molécules</i>
<i>Désorption</i>	<i>facile</i>	<i>difficile</i>
<i>cinétique</i>	<i>Rapide, indépendant de la température</i>	<i>Très lente</i>
<i>Chaleur d'adsorption</i>	<i>Inférieur à 10 Kcal/mole</i>	<i>Supérieur à 10 Kcal/mole</i>
<i>Energie mise en jeu</i>	<i>Faible</i>	<i>Elevée</i>
<i>Type de formation</i>	<i>Formation en multicouches et monocouches</i>	<i>Formation en monocouche</i>

### **II.2.2. Cinétique d'adsorption :**

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

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [20].

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



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

### **II. 3. Isothermes d'adsorption :**

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

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

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans

des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

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

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

Avec :

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

$C_0$ : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l)

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

$V$  : volume de la solution (l).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

### II.3.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales Selon Giles et coll. [21] nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [21]:

- 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.

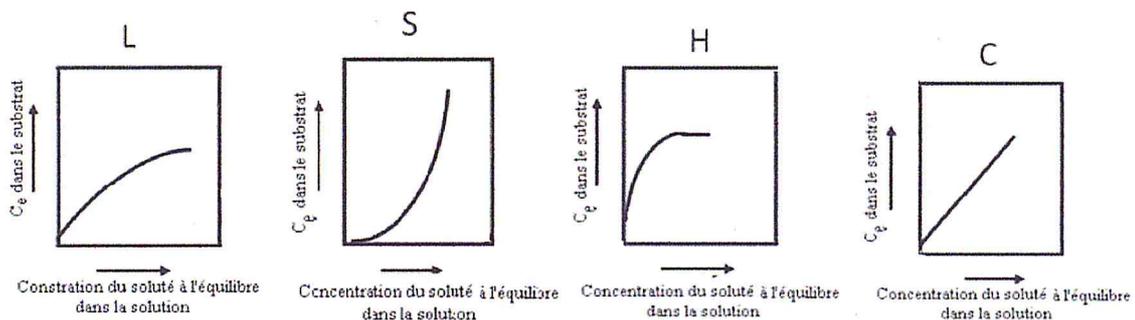


Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll. [21].

- **Classe L :**

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

- **Classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres [21].

- **Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [21].

- **Classe 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. [21].

#### II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption :

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

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

##### ◆ Théorie de Langmuir [22] :

Elle se base sur les hypothèses suivantes ;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface. Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

Langmuir a établi une équation de la forme :

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

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$Q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = [(1/Q_m \times K) \times (1/ C_e)] + (1/ Q_m)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{Q_m} \times K$  et d'ordonnée à l'origine :  $\frac{1}{Q_m}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre  $Q_m$  et  $K$ .

#### ◆ Equation de FREUNDLICH :

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH :

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

Ou

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

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

$K_F$  : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

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

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

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

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

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [23].

### ◆ Isotherme de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité [24] peut être due à :

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

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

$$\theta = Q_e / Q_m = RT \ln (K_0 \times C_e) / \Delta Q$$

Avec

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

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

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

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

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

$K_0$  : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [(Q_m \times RT) / \Delta Q] \times \ln C_e + [(Q_m \times RT) / \Delta Q] \ln K_0$$

En traçant  $Q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$ .

## II.5. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds sur des adsorbants :

Les facteurs intervenant dans l'adsorption des métaux lourds sur des adsorbants sont très nombreux. Dans le cas d'une adsorption en batch, on peut citer : pH, température, temps de contact, rapport solide/liquide, degré d'agitation, force ionique et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal. On s'intéressera, dans ce qui suit, aux paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial, température, temps de contact, rapport solide/liquide et concentration initiale en métal.

➤ **pH initial :**

le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption des métaux lourds en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métallique, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption.

➤ **Temps de contact :**

La durée du contact entre le métal et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant. Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [25, 26, 27, 28]. En général, la vitesse de sorption est rapide au début du processus et devient ensuite beaucoup plus lente. Le temps d'équilibre varie d'un système à un autre et dépend de la nature d'adsorbant, du métal et des conditions du milieu [29, 30].

➤ **Concentration initiale en métal :**

La concentration initiale de l'ion métallique est l'un des paramètres qui conditionne la capacité d'un métal à se fixer. L'influence de ce facteur sur l'adsorption des métaux a été aussi largement étudiée [31]. Toutes ces études s'accordent pour dire qu'une augmentation de la concentration initiale en métal diminue le rendement d'adsorption.

➤ **Rapport solide/liquide :**

La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale dans le processus d'adsorption. La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante [32]. Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fixation avec la quantité d'adsorbant dans la solution.

*Références*

*Bibliographiques*

---

## Référence bibliographie

---

### Chapitre II

- [1]: Adriano, D.C.; **2001** -Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- [2] : Loué, A.; **1993**. Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (ed), 45-177.
- [3]: Kabata-Pendias, A. and Pendias, H ; **2001** - Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- [4]: Baker, A.J.M., and Walker, P.L; **1990**- Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Shaw, J. (Ed.). Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects. CRC Press, Boca Raton, Florida, 155 -178.
- [5]: Choppin G.R., Liljenzin J.O. et Rydberg ; (**1995**) -Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2<sup>ème</sup> édition, Butterworth – Heinemann Ltd.
- [6]: Moore J. W. (**1991**). Inorganique Contaminants of Surface Water. Research and Monitoring Priorities. Springer-Verlag, NewYork.
- [7]: Pichard A., Bisson M.; Houeix N., Gay G; Jolibois B; Larcroix G; Lefevre J.P., Magaud H., Morin A., Rose M. and Tissot S. (**2005**). Nickel et ses dérivés. INERIS- Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [8]: Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A. and Gomez Pineda E. A. (**1999**). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic sugar cane bagasse. Bioresource Technology, 68, 95-100.
- [9]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York. (**1985**).
- [10]: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (**1991**), 499-528.
- [11] : Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (**2004**).
- [12] : Suzuki M. Adsorption engineering. Elsevier. (**1990**).
- [13] : Slasli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale;Université de Neuchatel, (**2002**).
- [14] : R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (**1980**) 385-427.
- [15]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (**1985**).
- [16]: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (**1991**) 499-528.

## Référence bibliographie

---

- [17]: M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [18]: R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [19]: Adamson I.Y.R; Bowden D.H. (1978) - the type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad. Invest; 30, 35-42.
- [20] : Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable. (2004).
- [21]. C.H.Giles, D.Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47(1974), 755-765.
- [22] : 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).
- [23]: 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).
- [24]: A. Slygin ; AA. Frumkin. Acta. phys. Chim. URSS; 3, 791, (1935)
- [25]: Barka N., Abdennouri M., Boussaoud A. and EL Makhfouk M. (2010). Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. Desalination, 258, 66,-71.
- [26]: Nieto L.M, Ben Driss Alami S., Hodaifa G., Faur C., Rodriguez S., Gimenez J. A. and Ochando J. (2010). Adsorption of iron on crude olive stones. Industrial Corps and Products, 32, 476-471.
- [27]: Blázquez G., Martin-Lara M.A., Tenorio G. and Carlero M. (2011). Batch biosorption of lead (II) from aqueous solution by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal, 168,170-177.
- [28]: Reddy D. H.K, Seshaiha K., Reddy A. V.R., Madhava Rao M. and Wang M.C. (2010). Biosorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 174, 831-838.
- [29]: Vinod V.T.P., Sashidhar R.B and Sreedhar B. (2010). Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A carbohydrate biopolymer. Journal of Hazardous Materials, 178, 851-860.
- [30]: Sari A. and Tuzen M. (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials, 160, 349-355.

## Référence bibliographie

---

[31]: Nuhoglu Y. and Malkoc E. (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 100, 2375-2380.

[32]: Al-Anber Z.A and Abu Dayeh Matouq M. (2008) Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 151,194-201.

# *Chapitre III*

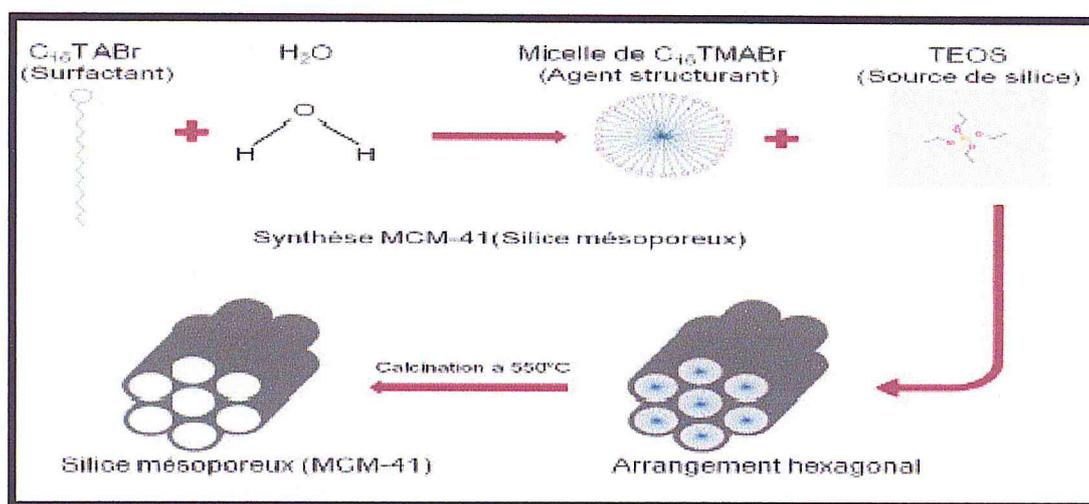
---

## *Protocole expérimental*

### III.1. Synthèse du matériau MCM-41 purement silicique :

#### III.1.1. Mode opératoire « Matériau MCM-41 » :

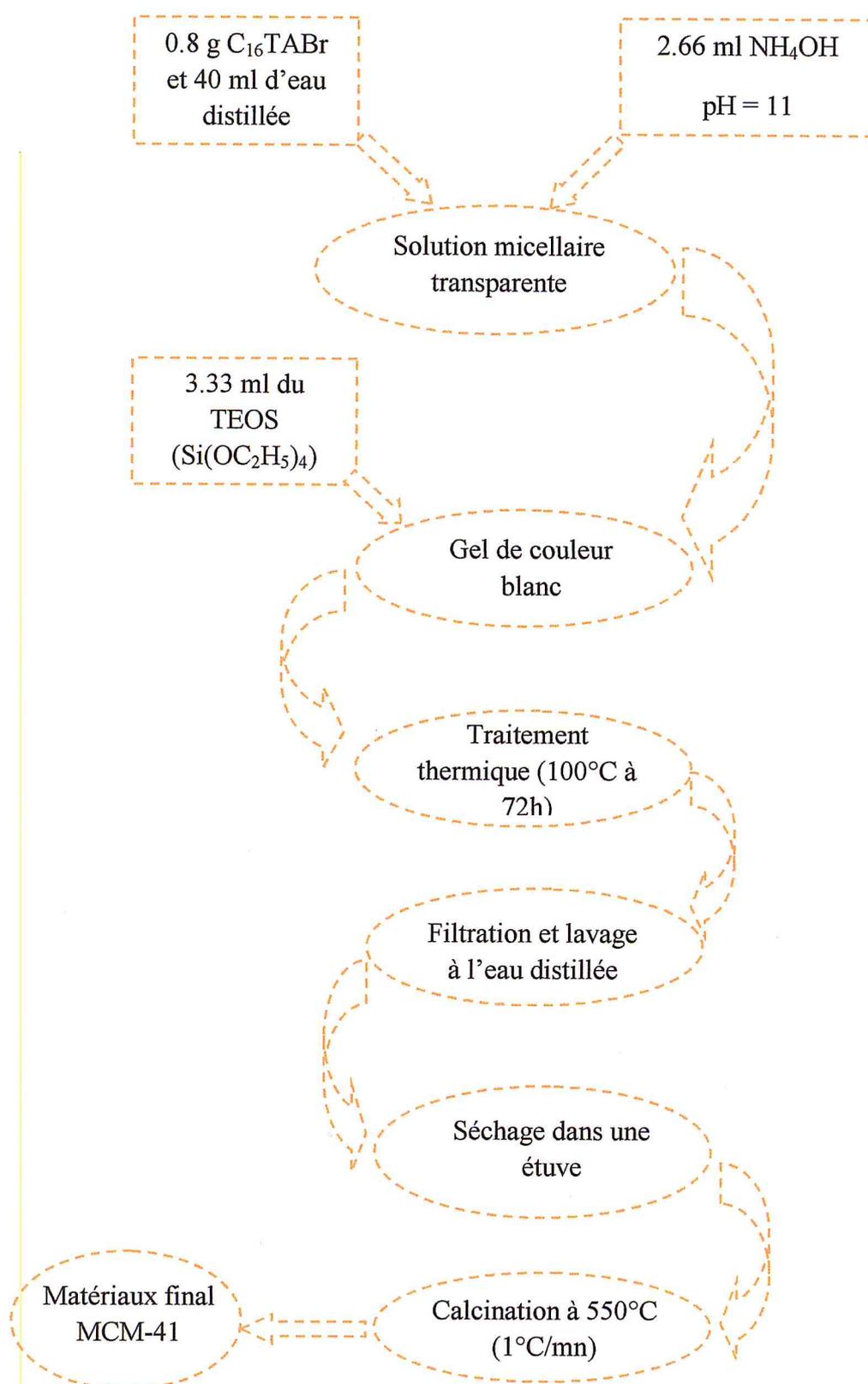
Le matériau mésostructuré MCM-41 est préparé sous conditions **basiques** en utilisant le CTABr ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ , MM = 365 g/mol; dissout dans une solution aqueuse. La source de silice utilisée provient du TEOS (ACROS 98%). La température de réaction est de 25 °C et celle du traitement hydro-thermique est de 90 °C. La synthèse typique d'une silice mésoporeuse se fait comme suit la figure III.1 :



**Figure III.1 :** Représentation schématique de la synthèse des matériaux mésoporeux MCM-41

On dissout 0.8g du  $\text{C}_{16}\text{TABr}$  (agent structurant) dans 40 ml d'eau distillée, on maintient une agitation régulière jusqu'à l'obtention d'une solution claire (pH~5.4). Ensuite, on ajoute 2.66 ml de la solution aqueuse d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  (29 % en poids de  $\text{NH}_3$ ) (pH~11) à 25°C, puis goutte à goutte 3.33 ml du TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) comme source de la silice, il se forme alors un gel blanc. On laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. En second lieu, le gel est versé dans un autoclave en téflon et subit un traitement thermique dans l'étuve à 100 °C pendant 72h. Après refroidissement, on transfère le gel sur verre fritté pour la filtration, et lavage avec l'eau distillé. La poudre récupérée est séchée à température d'environ 80°C sur l'étuve pour assurer l'évaporation de l'essentiel de l'eau. Afin d'obtenir le milieu poreux, on a réalisé une calcination à 550°C pendant 6 heures avec une montée de 1°C/minute.

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



**Figure III.2:** Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés MCM-41 à l'aide d'un tensioactif cationique.

## **III.2. Optimisation de l'adsorption du Ni(II) et Pb(II) sur le matériau mésoporeux silicaté MCM-41 :**

L'objectif de cette partie est de décrire en détail l'adsorption des deux métaux le nickel(II) et le plomb(II) sur un type de matériaux mésostructuré MCM-41. Différents paramètres sont étudiés tel que la cinétique d'adsorption, le pH, le rapport adsorbant/adsorbat, la concentration des métaux, l'isotherme d'adsorption et les modélisations d'adsorption,.

### **III.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption :**

La solution aqueuse contenant les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  est préparée par dissolution d'un sel du métal ( $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ) avec une concentration de 20mg/l et 25 mg/l respectivement.

Dans une série de flacons sombres placés dans un agitateur secoueur linéaire, on introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml de la solution aqueuse du métal à un pH 5.8. La température est maintenue constante à 25°C et le mélange est agité à 250 tr/min.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps puis filtrés sur un papier filtre type HA (0,45 $\mu\text{m}$ ) et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour en déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, noté  $Q_e$  et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté R et exprimé en pourcentage.

### **III.2.2. La cinétique d'adsorption :**

Le but de cette étude est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le plomb, le nickel) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Les concentrations en métaux lourds, les densités de pulpe et les flacons sont tous identiques. Tandis que les prélèvements des échantillons sont réalisés avec des intervalles de temps variables. Cela est obtenu en traçant  $R(\%) = f(t)$  calculé à partir de la formule suivante :

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

Avec :

**R** : rendement d'adsorption

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

**C<sub>r</sub>** : concentration finale ou restante de la phase liquide (mg/l).

### **III.2.3. Effet de PH :**

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux.

Ainsi, les études de l'adsorption des deux métaux lourds étudiés (Pb, Ni) sur la MCM-41 sont effectuées pour des valeurs de pH comprises entre (2 et 10). Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ajustement du pH de la suspension à la voulue en utilisant du HCl ou de NaOH à 0.1M.

Dans le même dispositif expérimental, on introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml de la solution aqueuse des ions métalliques à concentration différente tel que  $Ni^{2+}=20mg/l$  et le  $Pb^{2+}= 25mg/l$ . La température est maintenue constante à 22°C et le mélange est agité à 250 tr/min. Les prélèvements sont effectués après 20 min au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint, puis filtrés sur un papier filtre type HA (0.45µm) et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### **III.2.4. Effet de la concentration :**

L'effet des concentrations initiales des deux métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) a été étudié par les mêmes procédures que précédemment, en prenant en considération une gamme de concentrations initiales [2, 5, 10, 15, 20 et 25mg/l] et on fixant tous les autres paramètres :

- ✓ une masse d'adsorbant de 20 mg
- ✓ 10 ml de la solution aqueuse de  $Ni^{2+}$ , et  $Pb^{2+}$
- ✓ un pH égal à 6
- ✓ une température de 25°C
- ✓ une vitesse d'agitation de 250 tr/min.
- ✓ Le temps de contact à 20 min

### **III.2.5. Effet du rapport adsorbant/adsorbat :**

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

- ✓ une masse d'adsorbant de 20 mg
- ✓ 10 ml de la solution aqueuse de  $\text{Ni}^{2+}$ , et  $\text{Pb}^{2+}$
- ✓ un pH égal à 6
- ✓ une température de 25°C
- ✓ une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

### **III.2.6. Isotherme d'adsorption :**

Des masses d'adsorbant, variant de 0 à 100 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume de solution de nickel de concentration 20mg/l, même condition pour la solution de plomb à concentration 25mg/l, dans des flacons sombres. Ces derniers sont soumis aux mêmes conditions de pH, de température, d'agitation et de filtration que les cinétiques, pendant un temps de contact de 20 min, au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint.

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation :

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

Avec :

$C_0$  : concentration initial du métal dans la solution en mg/l

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

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

$V$  : volume de la solution (l).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

### **III.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :**

Dans cette partie, nous avons traité les résultats d'adsorption à l'aide des modèles suivant : Langmuir, Freundlich et Temkin.

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

# *Chapitre IV*

---

## *Résultats et discussions*

### IV.1. Résultats de caractérisation des matériaux synthésés :

Cette partie nommée résultats et discussion présente, d'une part, les résultats expérimentaux obtenus à partir de la caractérisation de matériau MCM-41 et l'interprétation portant sur ces résultats. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par Spectroscopie infrarouge IR et diffraction des rayons X sur poudre (XRD).

#### IV.1.1 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR :

Les matériaux synthésés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.1), et ont été enregistrés dans les conditions ambiantes de pression et de température. Selon plusieurs domaines correspondant à des vibrations (élongation ( $\nu$ ) et déformation ( $\delta$ )), on représente respectivement les spectres IR du matériau MCM-41 avant et après calcination.

#### MCM-41 avant et après la Calcination :

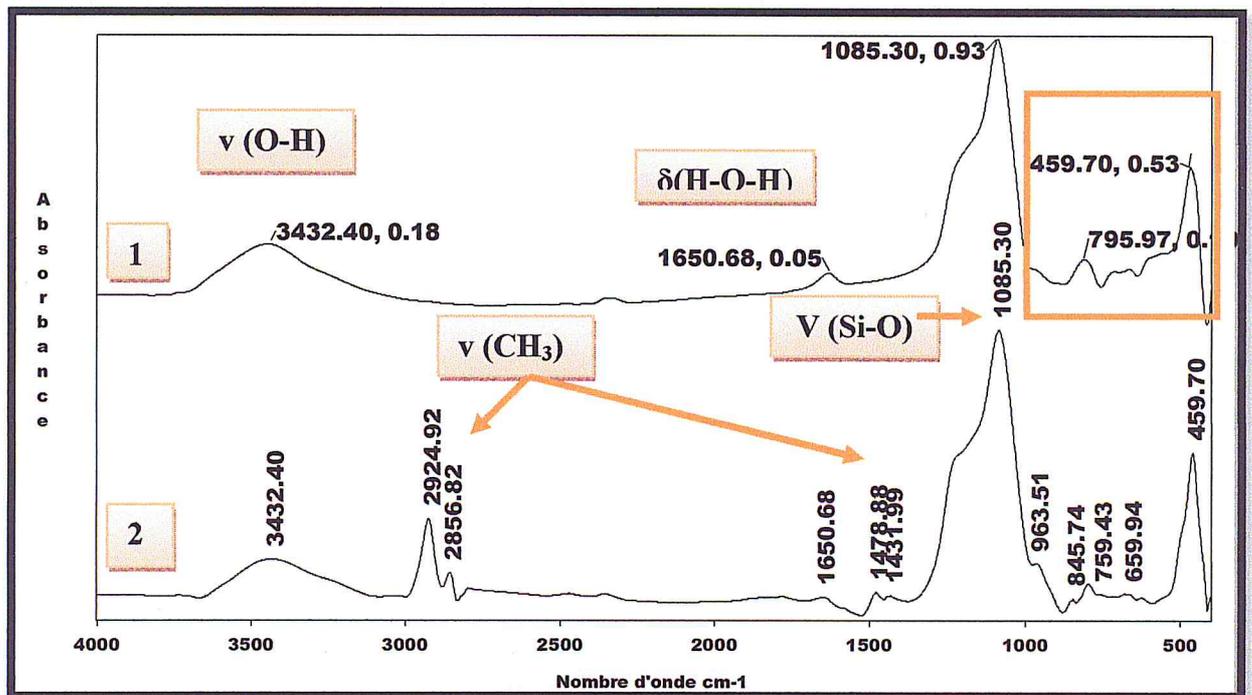
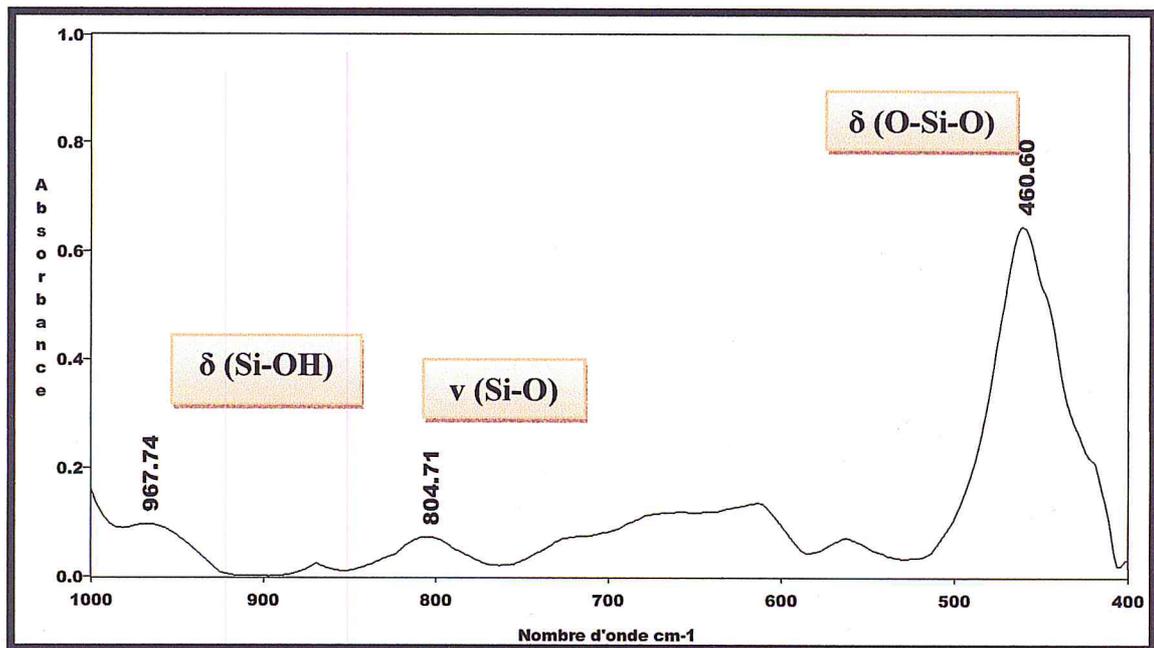


Figure IV.1 : Spectre IR du matériau MCM-41

1: MCM-41 calciné, 2: MCM-41 non calciné

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



#### Agrandissement du spectre « 1 » MCM-41 calciné.

Le spectre du MCM-41 non calciné montre des bandes de vibration supplémentaires dues à la présence de l'agent structurant, CTABr ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ). Les bandes caractéristiques de ce dernier sont localisées à 1431, 1478.88, 2856.82 et 2924.92  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.1), attribuées aux vibrations de déformation des groupes méthyle  $-\text{CH}_3$  vers 1431  $\text{cm}^{-1}$ , vibrations de déformation des groupes méthylène  $-\text{CH}_2$  vers 1478  $\text{cm}^{-1}$  et des vibrations d'élongations symétriques et assymétriques des C-H aliphatique à 2856,82 et 2924,92  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes caractéristiques de la silice sont observées typiquement en dessous de 1800  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.1). La bande large et intense, à un maximum de 1085.30  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement, est caractéristique de l'élongation vibrationnelle asymétrique des ponts siloxane (Si-O-Si) [1]. L'absorption, moins intense à 804.71  $\text{cm}^{-1}$ , est associée à l'élongation vibrationnelle symétrique Si-O-Si des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . La bande d'adsorption, dans la région 1650.86  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation  $\text{H}_2\text{O}$  hors du plan. Une autre bande d'adsorption observée vers 460.60  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformations des O-Si-O [2]. Vers 3432.30  $\text{cm}^{-1}$  il existe une bande large

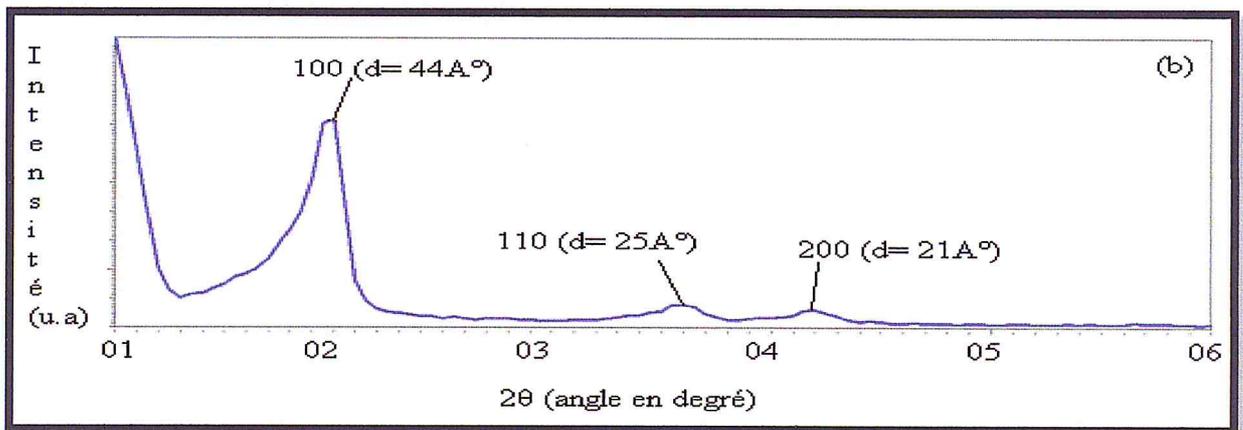
assignée aux vibrations de valences des groupements hydroxyle de la surface (OH<sup>-</sup>), due à la condensation incomplète des silanols [3].

**Tableau IV.1** : les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41 après calcination

Echantillon	Si-MCM-41
Bande de déformation O-Si-O des tétraèdres SiO <sub>4</sub>	460.60
Bande de vibration de valence symétrique Si-O	804.71
Bande de vibration d'asymétrique Si-O	1085.30
Bande de déformation H <sub>2</sub> O hors du plan	1650.86
Vibration de valence OH silanols de surface	3432.30
Bande de déformation $\delta$ (Si-OH)	967.74

#### IV.1.2. Caractérisation par DRX :

Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles ( $2\theta = 0-7^\circ$ ) d'échantillon MCM-41 sont représenté dans la figure IV.2.



**Figure IV.2** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux MCM-41

On observe les réflexions des plans (100), (110), (200), la position de ces pics les uns par rapport les autres suggèrent une organisation hexagonale de matériaux MCM-41 [4]. La distance  $d(100)$  vaut  $44 \text{ \AA}$  soit un paramètre de maille  $a$  de  $51 \text{ \AA}$ .

## IV.2. Résultats d'adsorption du Nickel et du Plomb:

Cette partie présente tous les résultats issus de l'adsorption des deux polluants inorganiques nickel et plomb sur le matériau MCM-41. Ainsi l'étude cinétique, l'effet du rapport adsorbant/adsorbat, l'effet de PH et les isothermes d'adsorption sont discutés.

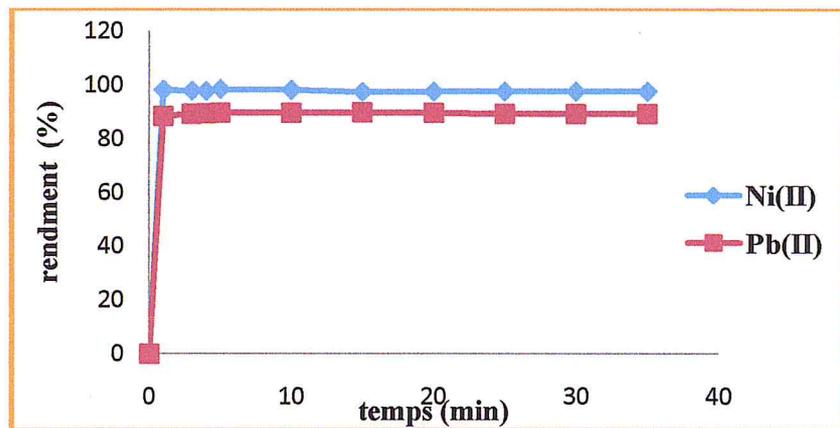
### IV.2.1. Cinétique d'adsorption :

Pour l'étude cinétique de l'adsorption il est procédé de la manière suivante : une série de flacons sombres est placée dans un agitateur secoueur linéaire, où est introduit 20 mg d'adsorbant, 10 ml les solutions aqueuses de  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  à un pH 5.8. La température est maintenue constante à 25°C et le mélange est agité à 200 tr/min.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des deux métaux nickel et plomb sur la MCM-41 sont exploités en deux grandes étapes :

- ✚ Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre, ainsi que l'évolution du pH pendant l'adsorption ;
- ✚ Modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres cinétiques.

La cinétique d'adsorption, pour chaque adsorbant, est illustrée sur la figure IV.3 obtenu par tracer le rendement d'adsorption en fonction du temps  $R\% = f(t)$ .



**Figure IV.3:** Cinétique d'adsorption du Nickel et Plomb sur MCM-41

$[\text{Ni}^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$  ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$  ;

$T = 25 \text{ °C}$  ; pH = 5,8 et 250 tours/min

➤ **Discussion :**

L'adsorption de deux métaux séparément (figure IV. 3) montre qu'au bout de 5 minutes de contact seulement, le taux d'élimination de Ni (II) est presque total, dépassant les 98% avec une capacité d'adsorption correspondante à 9,8 mg/g ; tandis que le taux d'élimination du Pb (II), avoisine de 88% avec une capacité d'adsorption correspondante à 11 mg/g.

Le taux de fixation du nickel sur le matériau mésoporeux MCM-41 est plus important que le taux de fixation du plomb sur MCM-41.

De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption des deux métaux sur la MCM-41 se fait en trois étapes :

1. Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface qui se traduit par l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 5min pour les deux métaux dans les conditions opératoires entreprises.
2. Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due, d'une part, à la diminution de la quantité d'ions en solution et d'autre part, au nombre de sites restant disponibles pour l'adsorption, au delà des 5 minutes de contact.
3. Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée ceci est dû probablement à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles (l'établissement du palier dans cette étape).

**IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du nickel et du plomb :**

Pour bien décrire le processus d'adsorption du nickel et du plomb sur la MCM-41, les deux modèles pseudo-seconds et diffusion intraparticulaire ont été appliqués :

### **Modèle pseudo-second ordre**

Ce modèle est de type chimisorption. La cinétique de second ordre a été exprimée suivant le modèle de Hui [5], cette dernière permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption.

Le modèle est représenté par la formule suivante:

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

En intégrant l'équation et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons l'équation suivante:

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

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;  $Q$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

;

$t$  : Temps du processus d'adsorption, pour notre cas, il est de 0 à 35 minutes ;

$k_2$  : Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### **Modèle de la diffusion intraparticulaire :**

Le modèle de diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris [6]. Utilisé pour déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante:

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

Avec :

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

$C$ : constante

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

#### IV.2.2.1. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre de MCM-41 :

A partir de l'équation  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$  représentative de la forme linéaire de la cinétique de pseudo second ordre, la capacité  $Q_e$  et la constante du second ordre  $K_2$  sont déterminés à partir de la pente du tracé  $t/Q_t$  on fonction de  $t$ .

Les cinétiques du pseudo-second ordre, pour l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sur le solide MCM-41 sont, respectivement, illustrées sur les figure IV.4, figure IV.5.

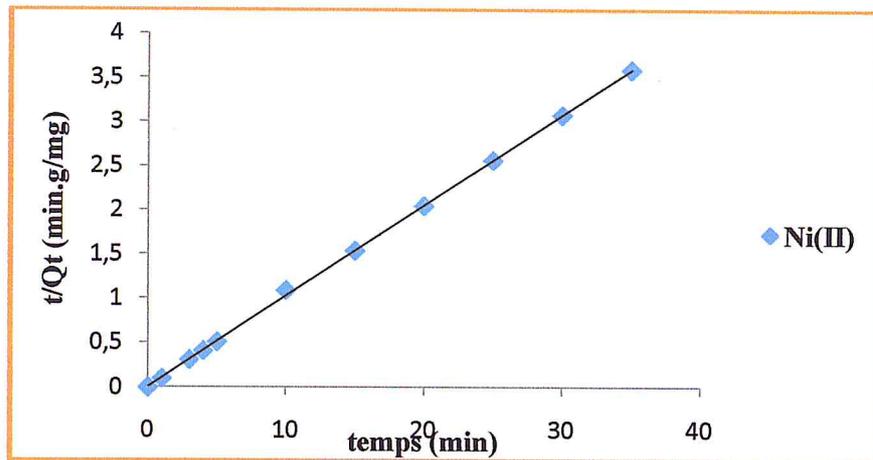


Figure IV.4: Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du nickel sur la MCM-41

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

pH = 5,8 et 200 tours/min

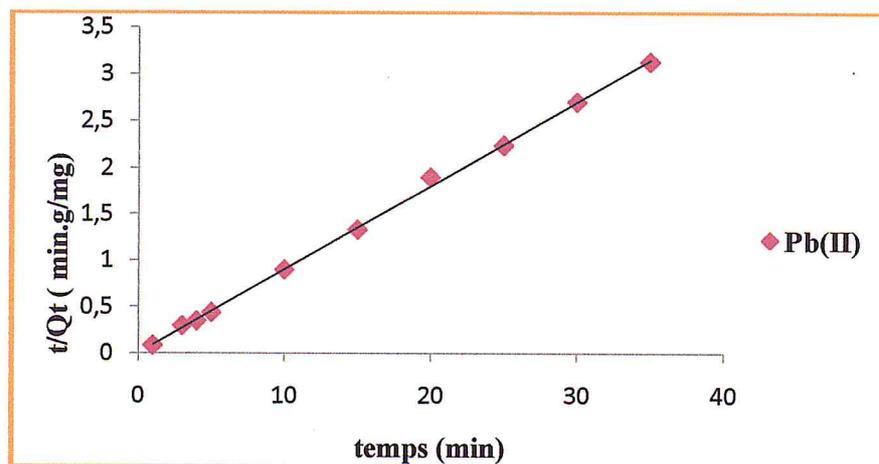


Figure IV.5: Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du plomb sur la MCM-41

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

pH = 5,8 et 200 tours/min

➤ **Discussion :**

D'après les figures IV.4 et IV.5 nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est bien adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des deux métaux « Ni<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> » par la MCM-41. Les résultats expérimentaux obtenus pour le matériau MCM-41 sont regroupés dans le tableau IV.2. Ainsi, sont déterminés :

- ✚ La constante de vitesse  $K_2$ ,
- ✚ La capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$
- ✚ Le paramètre de corrélation  $R^2$

**Tableau IV.2:** Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du nickel et plomb par la MCM-41.

Adsorbant	MCM-41		
Métaux	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Ni(II)	1,72	9,75	0,9998
Pb(II)	1,07	11,12	0,9989

La constante de vitesse d'adsorption du nickel sur la MCM-41 est 2 fois plus grande que celle de plomb sur ce solide.

**IV.2.2.2. Modèle de la diffusion intraparticulaire de MCM-41 :**

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

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

L'application de l'équation,  $Q_t = K_1 t^{1/2} + C$  aux données expérimentales, en traçant  $Q_t$  en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) donne une droite dont la pente

égale à la constante de vitesse de diffusion  $K_i$ . Cette équation nous permet de calculer la constante de vitesse de diffusion ( $K_i$ ).

Les courbes (figure IV.6 et IV.7) présentent des multilinéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion des ions Ni (II), Pb (II) vers la surface de MCM-41 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.

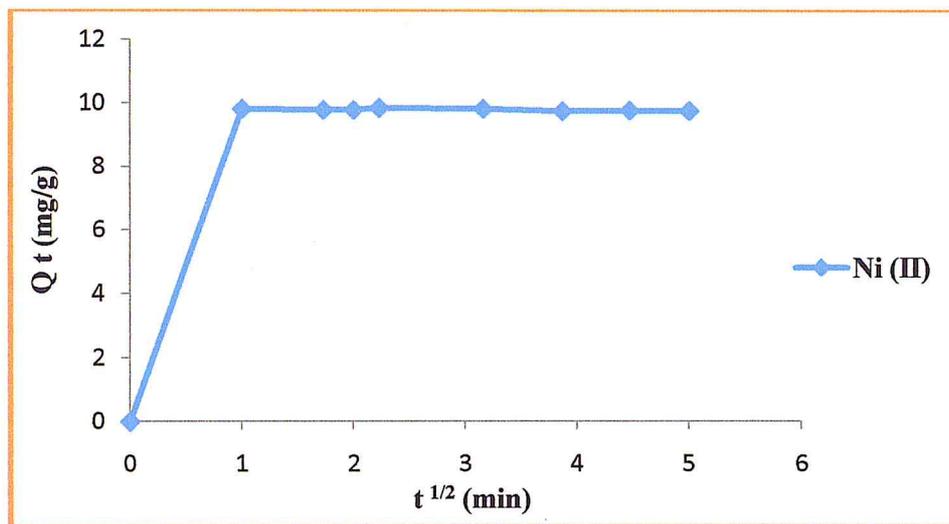
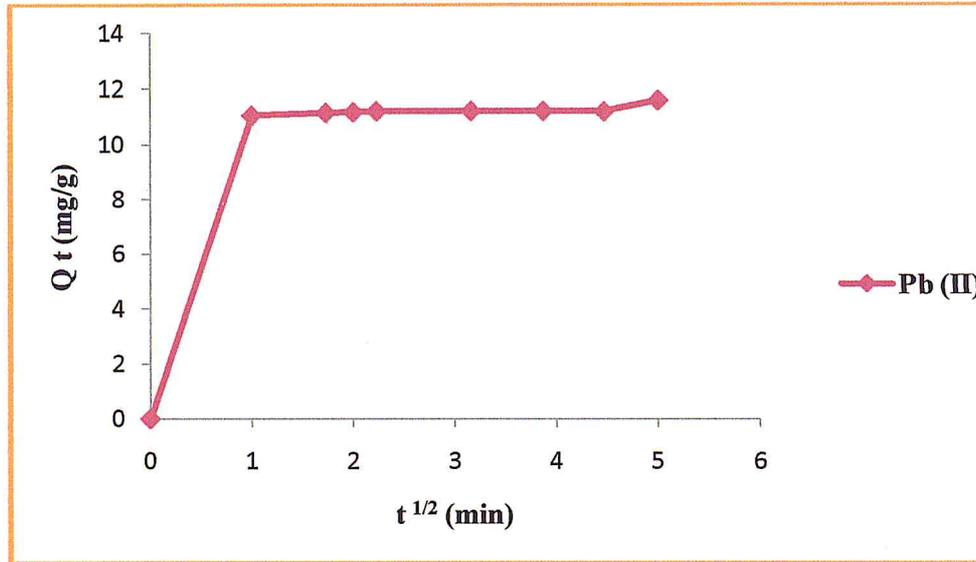


Figure IV.6 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du nickel sur la MCM-41

$[\text{Ni}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$  ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  
pH = 6,4 et 200 tours/min



**Figure IV.7 :** Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du plomb sur la MCM-41

$[Pb^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$  ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$  ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$  ;  
pH = 6,4 et 200 tours/min

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau IV.3 ci-dessous:

**Tableau IV. 3:** Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du nickel et plomb par la CMI-1.

Métaux	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	$k_i$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	C	$R^2$
Ni (II)	1,16	5,66	0,345
Pb (II)	1,4	6,33	0,379

Les valeurs de C pour les deux métaux nickel (II), plomb (II) sont comparables ce qui suggère que la diffusion externe s'effectue probablement de façon semblable sur la MCM-41

#### **IV.2.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption :**

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

#### IV.2.3.1. Effet de pH de la solution sur l'adsorption:

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du métal sur la surface du matériau. Par conséquent, l'effet du pH sur l'adsorption du Ni (II), Pb (II) par la MCM-41 a été suivi dans la gamme de pH 2-10 sous des conditions opératoires suivante :

- Concentration des métaux lourds ; Ni (II) = 20 mg/l, Pb (II) = 25 mg/l ;
- La masse de l'adsorbant 20 mg,
- Vitesse d'agitation 200 tours/min
- Durée d'agitation 20 min, Température 25°C.

Les résultats sont représentés sur la figure IV.8.

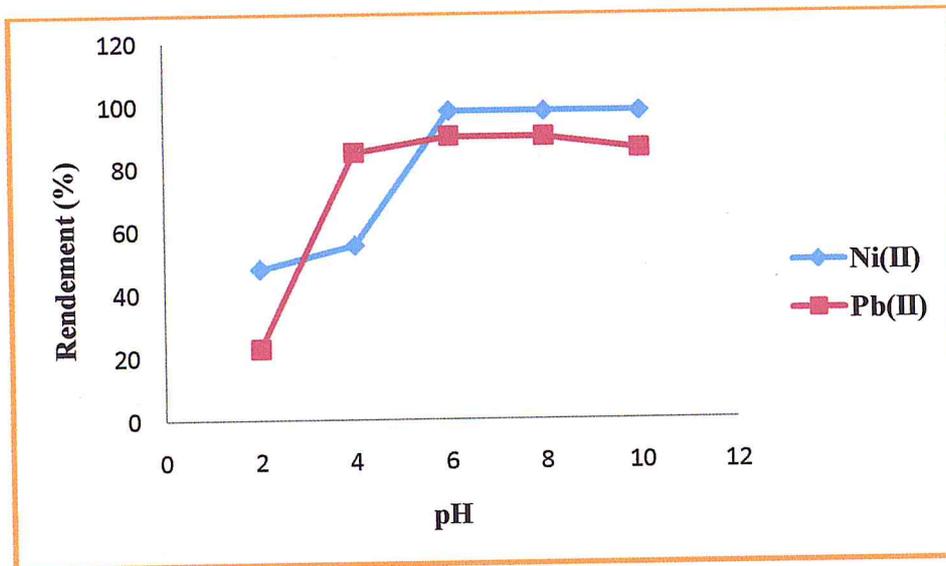


Figure IV.8 : Effet de PH du nickel, plomb sur la MCM-41

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

#### ➤ Discussion:

L'adsorption des deux ions métalliques ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) séparément sur la MCM-41 à différents pH est montré sur la figure IV.8. D'après cette figure, nous remarquons que le rendement d'adsorption de ce matériau augmente plus que le pH augmente. Ainsi, nous constatons qu'à un pH acide de 3, l'adsorption reste faible ; elle est de 47,9% et 22,72% pour le Ni et Pb respectivement. À  $pH=6,4$  l'adsorption atteint un maximum, de

rendement 98,15% et 90,12% pour les deux métaux lourds  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  respectivement, On fixe alors cette valeur optimale pour l'étude des autres effets (concentration du polluant et masse de l'adsorbant).

Le rendement d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  et du  $\text{Pb}^{2+}$  sur ce matériau diminue légèrement quand le pH est supérieur à 6,4 (97% et 86% respectivement). Cette diminution est peut être expliquée par la réduction de la quantité de charges négatives à la surface de la MCM-41. Les ions métalliques chargés positivement sont retenus à la surface de la MCM-41 par les forces coulombiennes (force électrostatique).

#### IV.2.3.2. Effet de la concentration initial des ions $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ :

Afin de déterminer la concentration optimale en MCM-41 pour éliminer les ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), nous avons choisi pour la représentation des réponses en terme de capacité d'adsorption ( $Q$  en mg/g), et de taux d'élimination ( $R\%$ ), les résultats sont montrés sur les figures IV.9

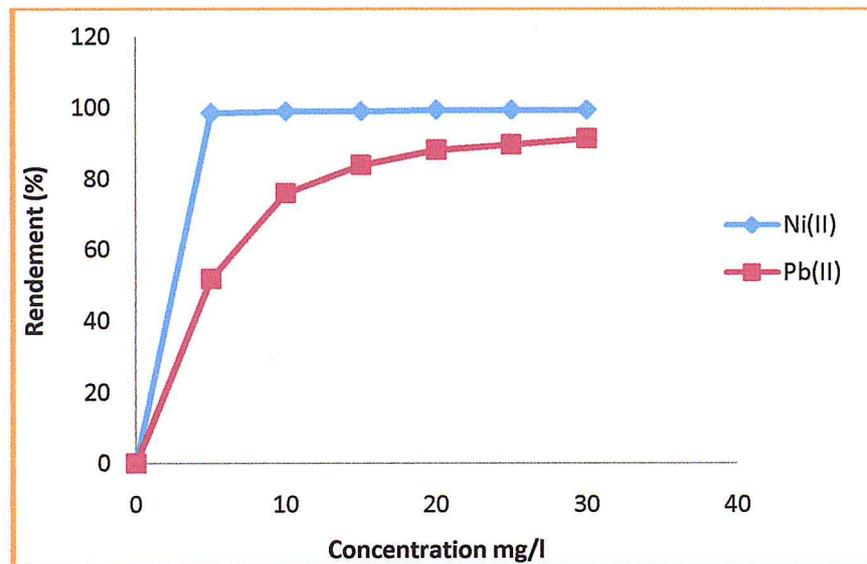


Figure IV.9 : Effet de concentration du nickel, plomb sur la MCM-41

$[\text{Ni}^{2+}] = (0 \text{ à } 30 \text{ mg/l})$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = (0 \text{ à } 30 \text{ mg/l})$ ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;

$m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$  ;  $T = 25 \text{ °C}$  ; 200 tours/min, pH= 6,4

➤ **Discussion :**

D'après la figure IV.9, nous remarquons que le taux d'élimination des deux métaux  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  par la MCM-41 augmente avec la quantité d'absorbant mise en solution.

◆ **Pour le nickel :**

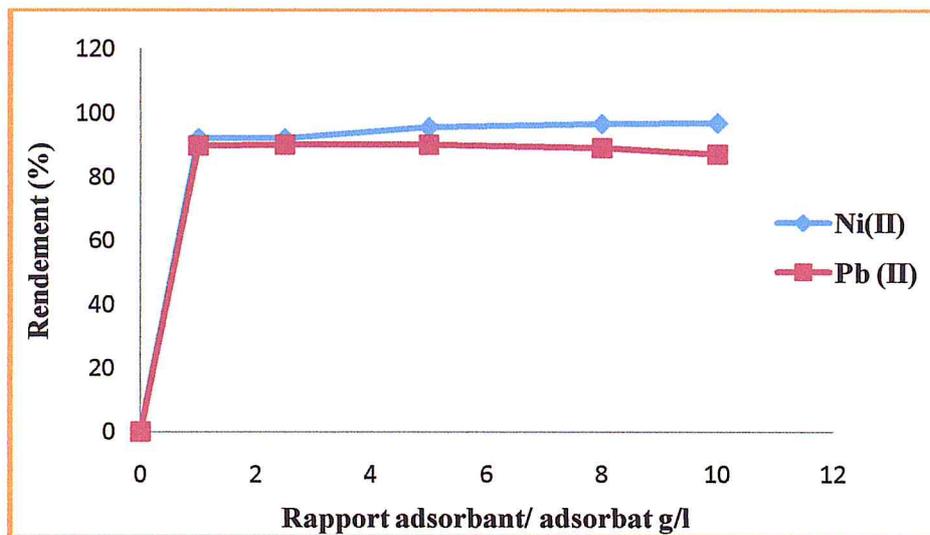
Le taux d'élimination de  $\text{Ni}^{2+}$  on fonction des concentrations (5 à 30 mg/l), augmente pour atteindre un taux optimal (99,58%) à la concentration de 5 mg/l.

◆ **Pour le plomb :**

Le taux d'élimination de  $\text{Pb}^{2+}$  on fonction des concentrations de 5 à 30 mg/l, augmente jusqu'à un taux optimal de 91,36% à concentration égale 20 mg/l. Nous remarquons que l'atteinte de l'optimum pour le plomb est moins rapide que celle du nickel.

**IV.2.3.3. Effet du rapport adsorbant/adsorbat :**

Sur la figure IV.10, nous avons représenté respectivement les variations du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat de matériaux MCM-41 avec un temps de contact de 20 min.



**Figure IV.10:** Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat

$[\text{Ni}^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$  ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$ , volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  
 $\text{pH} = 6,4$  ; 200 tours/min et  $m_{\text{adsorbant}} = (0 \text{ à } 100 \text{ mg})$

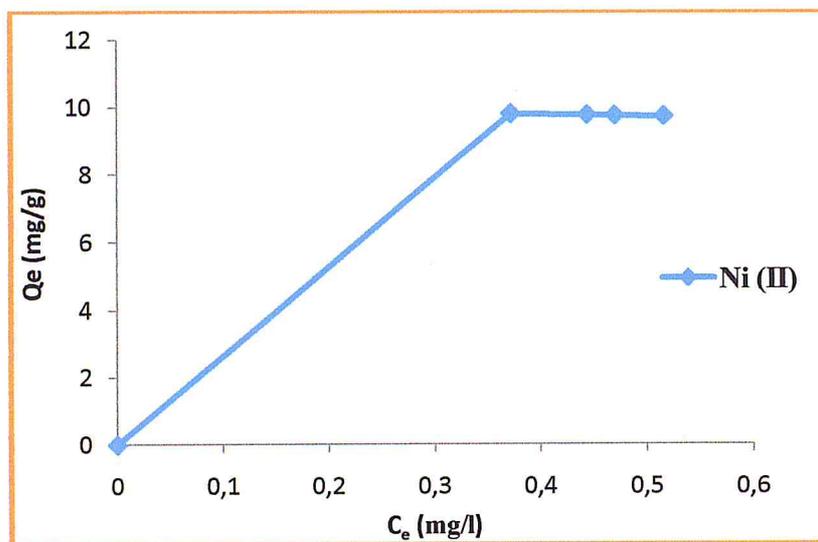
➤ **Discussion :**

Nous observons une augmentation de l'efficacité d'adsorption des deux métaux nickel et plomb lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour nos deux polluants l'optimum en adsorbant est de l'ordre de 20 mg.

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

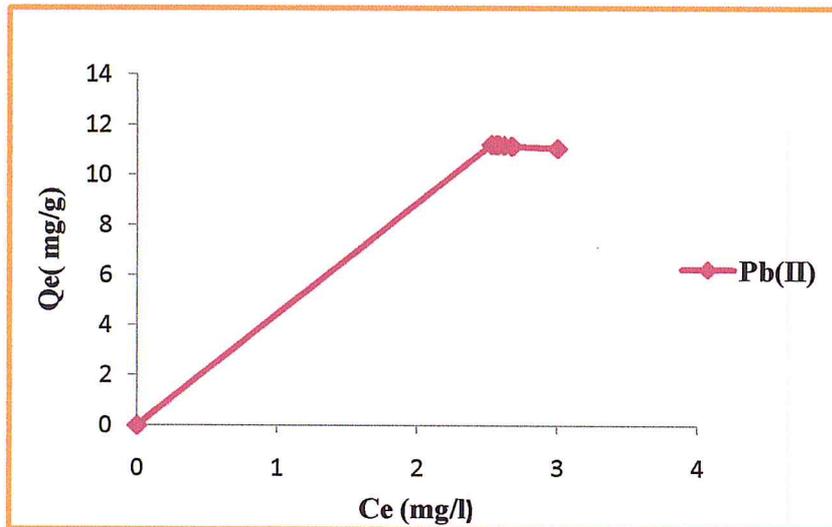
**IV.2.4. Détermination des isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorptions sont obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité du métal adsorbé et la concentration à l'équilibre de ce métal. Les résultats sont illustrés sur les deux figures IV.11 et IV.12.



**Figure IV.11:** Isotherme d'adsorption des ions nickel(II) par la MCM-41  
 $[Ni^{2+}] = 20$  mg/l ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $T = 25$  °C ; pH = 6,4 ;  
200 tours/min et  $m_{adsorbant} = 20$  mg

L'allure de la courbe représentée par la figure IV.11 montre que l'isotherme d'adsorption du nickel sur le **MCM-41** correspondrait à une isotherme du **type L**.



**Figure IV.12:** Isotherme d'adsorption des ions plomb (II) par la MCM-41  
 $[Pb^{2+}] = 25 \text{ mg/l}$  ; volume de la phase aqueuse = 10 ml ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 6,4$  ;  
 200 tours/min et  $m_{\text{adsorbant}} = 20 \text{ mg}$

L'allure des courbes représentées par la figure IV.12 montre que les isothermes d'adsorption du plomb sur le MCM-41 correspondraient à des isothermes du type L.

#### ◆ Courbes du type L

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

#### IV.2.5. Modélisations d'adsorption

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

##### IV.2.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des métaux lourds par MCM-41 :

#### ◆ Modèle de Langmuir

Equation du modèle de Langmuir s'écrit:

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m K_L}$$

Avec :

- $Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),
- $Q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),
- $C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),
- $K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir, en traçant  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de

$C_e$  une droite de pente  $\frac{1}{Q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{Q_m K_L}$

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.13.

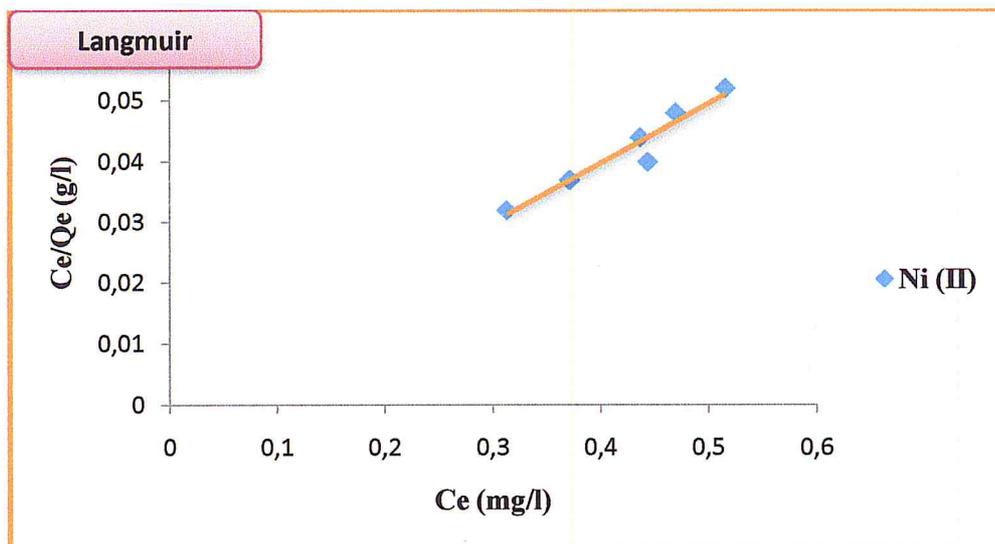


Figure IV.13: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MCM-41.

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.

➤ **Discussion :**

La modélisation a montré pour la MCM-41 que le modèle de Langmuir, s'adapte très bien aux points expérimentaux, la constante d'équilibre d'adsorption  $K_L = 0,48 \text{ L/mg}$ , la valeur du paramètre de corrélation est proche de 1 ( $R^2 = 0,930$ ). La valeur calculée de  $R_L$  de 0,09 inférieur à 1, permet de conclure que l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  s'effectue favorablement sur le support MCM-41.

**Pour le plomb :** on utilise la même équation de Langmuir en traçant  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de

$C_e$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{Q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{Q_m K_L}$

Le tracé de la transformée linéaire est illustré dans la figure IV.14.

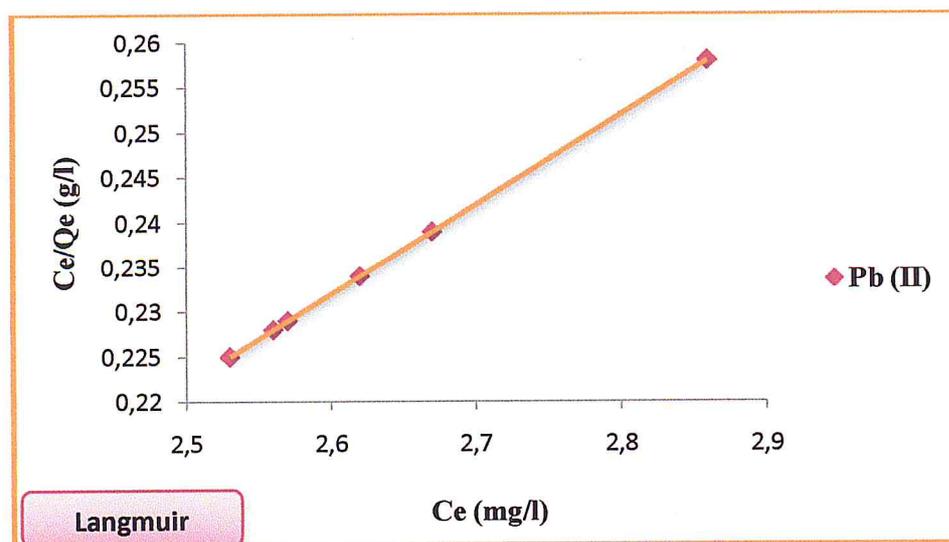


Figure IV.14: Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MCM-41.

La modélisation a montré pour la MCM-41 que le modèle de Langmuir, s'adapte très bien aux points expérimentaux, la constante d'équilibre d'adsorption  $K_L = 0,05 \text{ L/mg}$

la valeur du paramètre de corrélation est proche de 1 ( $R^2 = 0,999$ ). La valeur calculée de  $R_L$  de 0,44 inférieur à 1, permet de conclure que l'adsorption de  $Pb^{2+}$  s'effectue favorablement sur le support MCM-41.

◆ Modèle de Freundlich

Equation du modèle de Freundlich :

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

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

Le paramètre d'intensité,  $1/n$  indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque :

- $1/n = 1$  l'adsorption est linéaire de type C, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- $1/n > 1$  l'isotherme concave de type S, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.
- $1/n < 1$  l'isotherme convexe de type L, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- $1/n \ll 1$  l'isotherme de type H [7].

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

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

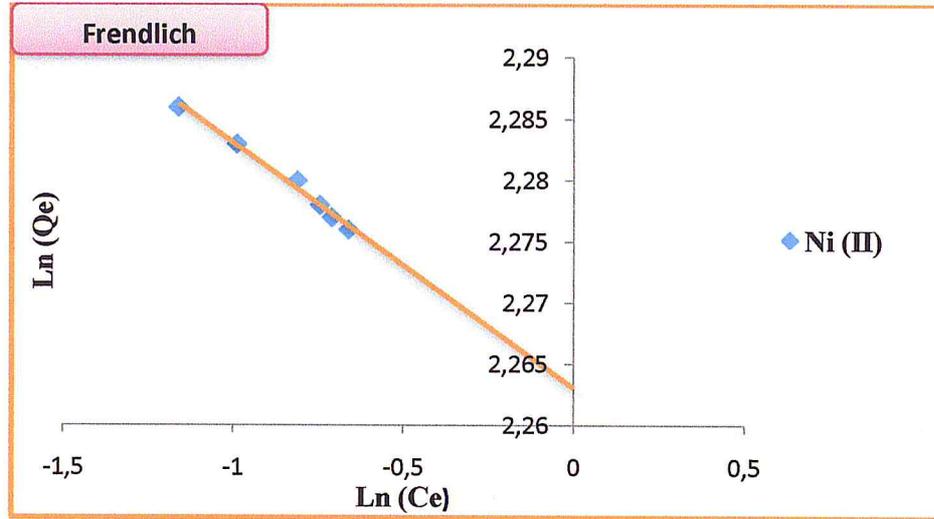


Figure IV.15: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MCM-41.

**Pour le plomb :** dans une même équation de Freundlich En traçant  $\text{Log } Q_e$  en fonction de  $\text{Log } C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Log } K_F$

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

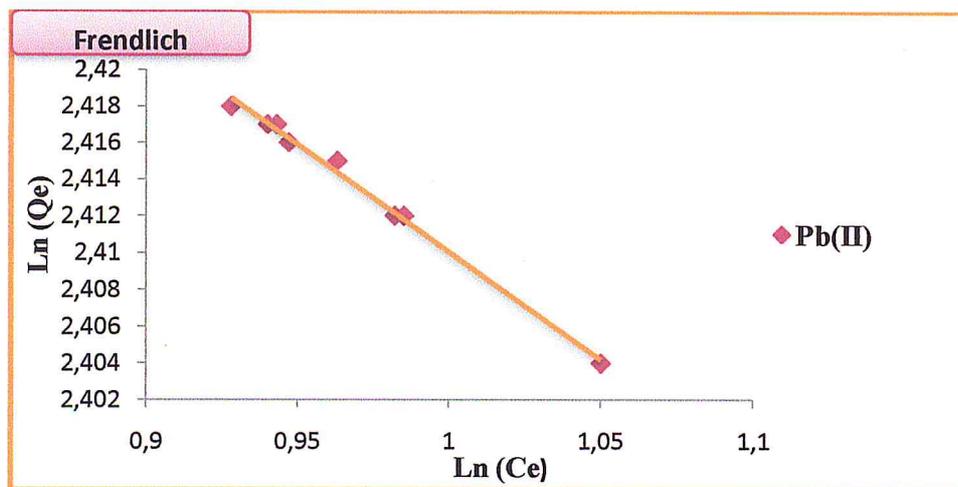


Figure IV.16: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MCM-41.

La valeur du paramètre  $1/n$  obtenu par le modèle de Freundlich est négative, pour les deux métaux ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) : montre que ce modèle ne convient pas.

**Tableau IV.4:** Paramètres l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des deux métaux lourds par la MCM-41.

MCM-41	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$
$Ni^{2+}$	9,61	-0,02	0,990
$Pb^{2+}$	12,51	-0,11	0,994

#### ◆ Modèle de Temkin

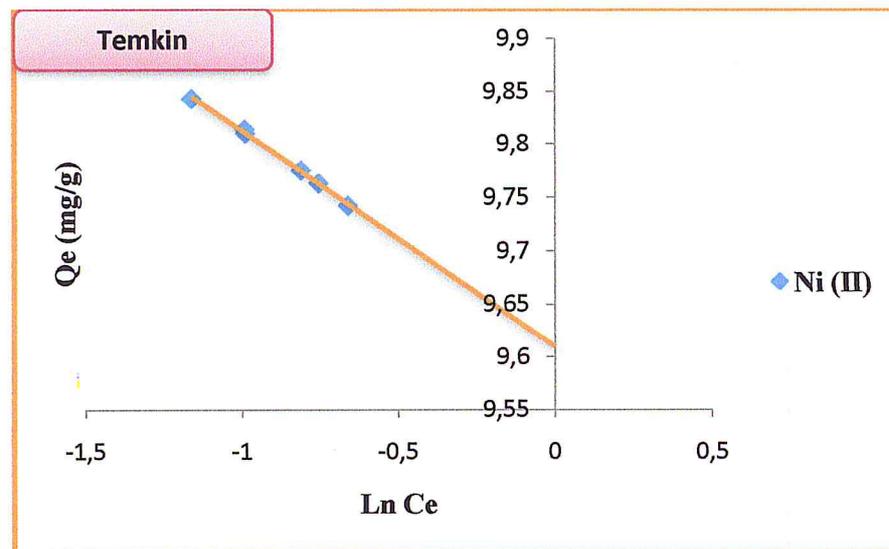
Equation du modèle de Temkin:

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

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

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



**Figure IV.17:** Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MCM-41.

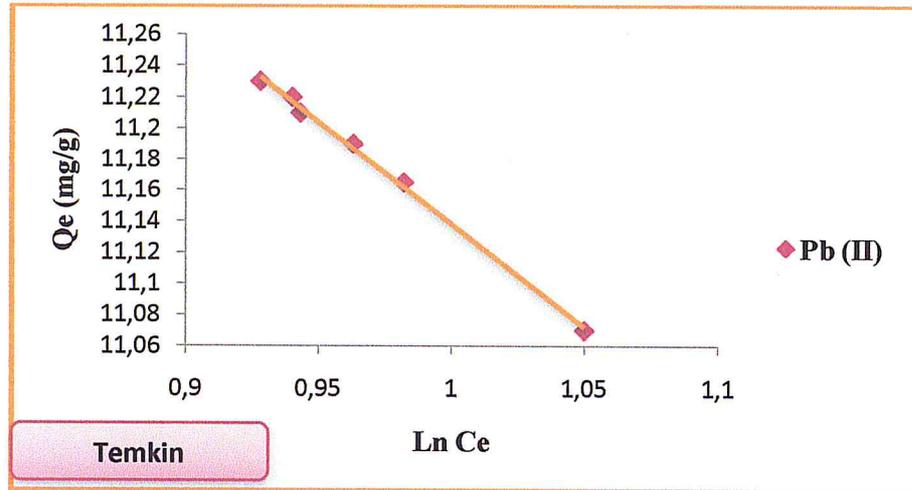


Figure IV.18: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MCM-41.

La linéarisation du modèle de Temkin avec un facteur de corrélation  $R^2$  très proche de 1 montre que ce modèle est applicable pour l'adsorption du nickel et plomb par la MCM-41.

La chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  obtenue pour les deux polluants ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la linéarité du modèle de Temkin est négative ( $\Delta Q < 0$ ) montre une adsorption exothermique.

Tableau IV.5: Paramètres des isothermes d'adsorption des ions nickel(II) et plomb (II) caractérisant chaque modèle par l'adsorbant MCM-41.

Paramètres des modèles		Ni (II)	Pb (II)
Langmuir	$K_L$	0,48	0,05
	$Q_m$ (mg/g)	10,27	93,45
	$R^2$	0,930	0,999
	$R_L$	0,09	0,44
Freundlich	$K_f$	9,61	12,51
	$1/n$	-0,02	-0,11
	$R^2$	0,990	0,994
Temkin	$K_T$	$2,76 \cdot 10^{-21}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta Q$ (j/mol)	$-0,125 \cdot 10^6$	$-0,175 \cdot 10^6$
	$R^2$	0,997	0,997

*Références*

*Bibliographiques*

---

## Référence bibliographie

---

### Chapitre IV

- [1]: S P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, W. Zmierczak, Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 183-190
- [2]: GuangJian Wang, Yuran Wang Yiwu Liu, Zhengwang Liu, YaJie Guo , Guangqing Liu, Zhengxing Yang, MingXia Xu, Lei Wang, Synthesis of highly regular mesoporous AL-MCM-41 from metakaolin, *Applied Clay Science* 44 (2009) 185-188
- [3]: Na Wang, Na Gao, Sen Jiang, Qinghong Fang, Ertan Chen. “Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallisation performances of polypropylene”, *Composites: Part B* xxx (2011) xxx-xxx.
- [4]: *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (2009) 65–71
- [5]: K.S.Hui, C.Y.H. Chao, S.C.Kot. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 14 N°4 (2011) 613 – 626.
- [6]: F-C. WU, R-L. Tseng and R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie*. Vol .22. pp. 721-729.
- [7]: Résumé de thèse de doctorat « Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des métaux lourds par l’utilisation des adsorbants naturels » présenté par : Aksas Hamouche, Année 2013.

# *Conclusion*

---

## Conclusion

---

Ce travail qui entre dans le cadre d'un mémoire de Master, nous a permis de maîtriser non seulement la synthèse de solide mésoporeux silicate à partir de tensioactifs cationiques, mais aussi la cinétique d'adsorption des polluants inorganiques « métaux lourds » sur ce matériau.

Le travail décrit les différentes étapes de la synthèse de matériaux mésoporeux à base de silice MCM-41 (Mobil Crystalline Material). Pour la MCM-41 l'agent structurant cationique utilisé est le bromure de cetyltriméthylammonium, CTABr ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ).

Le solide synthétisé est caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X.

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

Le diffractogramme DRX obtenu montre une allure caractéristique par la présence de trois pics correspondant respectivement aux réflexions (100), (110) et (200), d'une structure hexagonale bien organisée pour MCM-41. La distance  $d(100)$  vaut  $44 \text{ \AA}$  soit un paramètre de maille  $a$  de  $51 \text{ \AA}$ .

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

La cinétique de fixation des deux ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour l'adsorbant MCM-41 est rapide. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 5 minutes avec un taux maximal de 98% pour le nickel et 88% pour le plomb.

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

A  $\text{pH}=6,4$ , l'adsorption des deux ions métalliques ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) séparément sur la MCM-41 atteint un rendement maximal de 98,15% et 90,12% pour les deux métaux lourds  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  respectivement.

## Conclusion

---

L'effet de la concentration initiale des ions Ni (II) et Pb (II) à pH 6,4, augmente pour atteindre un taux optimal de 99,58%, 91,36% respectivement, à la concentration de 20 mg/l.

L'augmentation de l'efficacité d'adsorption des deux métaux nickel et plomb lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour nos deux polluants l'optimum en adsorbant est de l'ordre de 20 mg.

La modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire sont bien adaptés pour décrire la cinétique d'adsorption des deux métaux « Ni<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> » par la MCM-41.

Les isothermes d'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> par le matériau MCM-41 est de type L.

Les isothermes d'adsorption des deux polluants Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> sur le support MCM-41, sont modélisées en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich, et Temkin. Il est constaté que seul, les modèles de Langmuir et Temkin répondent bien pour décrire le phénomène d'adsorption sur l'adsorbant MCM-41 (valeurs des paramètres de corrélation très proche de 1).

# *Annexes*

---

## I. Introduction :

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.

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

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique optique qui permet d'étudier les liaisons chimiques et donc de mettre en évidence les fonctions chimiques existantes dans un échantillon. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge, qui s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

La technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de silice, tels que les groupements silanols (liés ou isolés) et les ponts siloxanes Si-O-Si. Sous l'action du rayonnement infrarouge, les liaisons interatomiques entrent en vibration à des longueurs d'onde propres à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. La longueur d'onde d'absorption dépend en premier lieu de la liaison, mais aussi de l'environnement dans lequel elle se trouve. Ainsi, selon qu'un groupement silanol est lié ou isolé, la longueur d'onde d'absorption de la liaison Si-O est différente.

Les spectres infrarouges ont été collectés en utilisant un équipement IR-FT JASCO-4100. Les poudres mésoporeuses ont été dispersées dans une matrice de KBr (10% en poids) utilisée comme référence. Les échantillons sont ensuite maintenus sous vide à des pressions inférieures à  $10^{-4}$  mbar. Les spectres sont enregistrés en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 8  $\text{cm}^{-1}$ , un nombre, de scans de 50 et un temps d'acquisition de 5 minutes. Le spectre IRTF a été enregistré dans l'intervalle de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

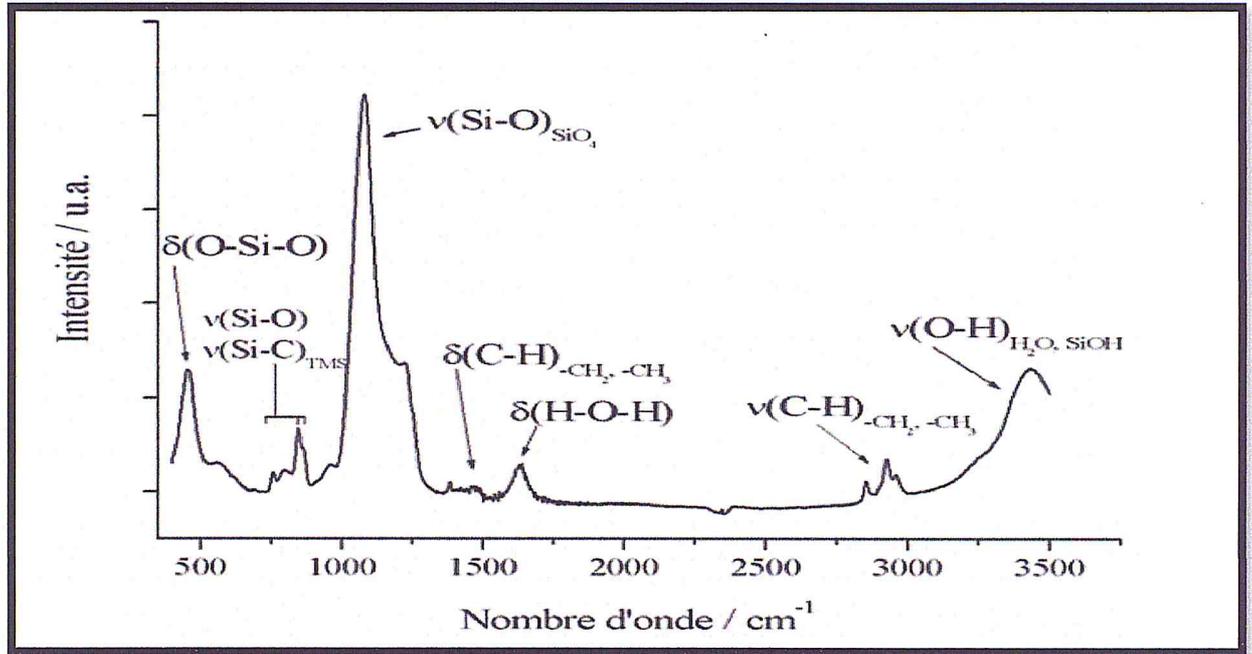


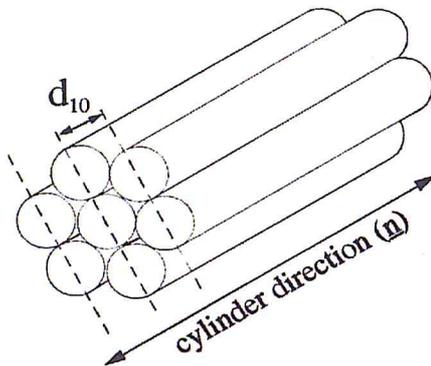
Figure 1: spectre IR du matériau MCM-41 purement silicique.

## II. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de déterminer la structure des films de silices mésoporeuses synthétisées. Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Sur un diffractogramme de rayons X, la distance inter-réticulaire  $d$  est une fonction de l'angle incidence du faisceau  $\theta$  suivant la loi de Bragg:  $d \sin \theta = n\lambda/2$ , où  $d$  représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller  $(hkl)$ ,  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau entrant (longueur d'onde d'excitation du cuivre). Typiquement, le diffractogramme d'une phase hexagonale présente plusieurs réflexions attribuées aux plans  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(200)$ ,  $(210)$  et  $(300)$ . L'expression qui donne la distance entre plans réticulaires dans un réseau hexagonal s'écrit :

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}a^2(h^2+k^2+hk) + l^2/c^2}}$$

Avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  les paramètres de maille tels que  $a = b$ ,  $c$  étant la longueur des pores est très grand. Ainsi le rapport  $b/c = 0$  de telle sorte qu'on peut retrouver les distances entre les différents plans en fonction de  $a$  ou  $d_{100}$ . La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). Les réflexions suivantes sortent à des distances en fonction de  $d_{100}$  très précises, caractéristiques d'une phase hexagonale. La figure 2 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire  $d_{100}$  et celle entre centres de pores. Le paramètre  $a$  est la somme de l'épaisseur de la paroi en silice entre les pores, et, du diamètre d'un pore.

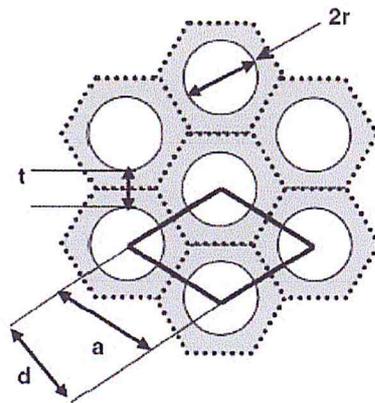


**Tableau 1:** indexation des réflexions dans une phase hexagonale

Plan	Indexation des réflexions des plans $d(hkl)$ par rapport à $a$ ou $d(100)$
(100)	$d_{100} = a\sqrt{3}/2$
(110)	$d_{110} = a/2 = d_{100}/\sqrt{3}$
(200)	$d_{200} = a\sqrt{3}/4 = d_{100}/2$

**La figure 2 :** présente la distance de répétition déterminée par diffraction des RX

La Figure 3 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance interréticulaire (100) et celle entre les centres des pores.



Avec  $a=2r+t$

Figure 3 : Schématisation de l'arrangement des pores

Les diffractogrammes des rayons X de la silice MCM-41 et la schématisation de la distance inter-réticulaire  $d_{100}$  et du paramètre  $a$  avant et après calcination sont représentés sur la figure suivante.

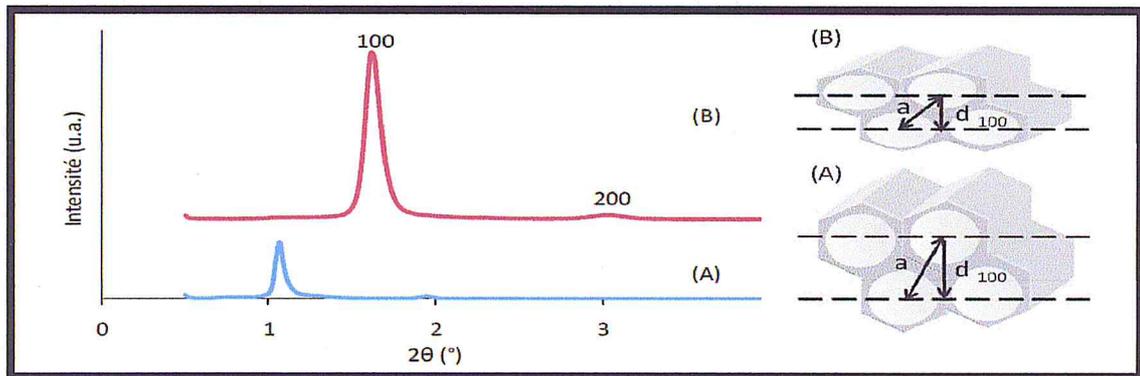


Figure 4 : Diffractogrammes des rayons X des films de silice mesoporeuses et schématisation de la distance  $d_{100}$  et du paramètre  $a$ : (A) avant et (B) après calcination.

✚ Appareil d'adsorption :

La méthode de dosage que nous avons utilisé est la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Cette technique analytique est basée sur une mesure pratiquée sur des éléments à l'état d'atomes libre grâce à une température élevée. L'élément est dosé en mesurant l'intensité des raies émises. Le choix de cette méthode, nous a été dicté pour sa précision et la disponibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme SHIMADZU (AA-7000) au niveau du laboratoire. Le spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme est équipé des lampes à cathodes creuses du nickel et plomb, d'un ensemble nébuliseur brûleur air-acétylène et d'un enregistreur.

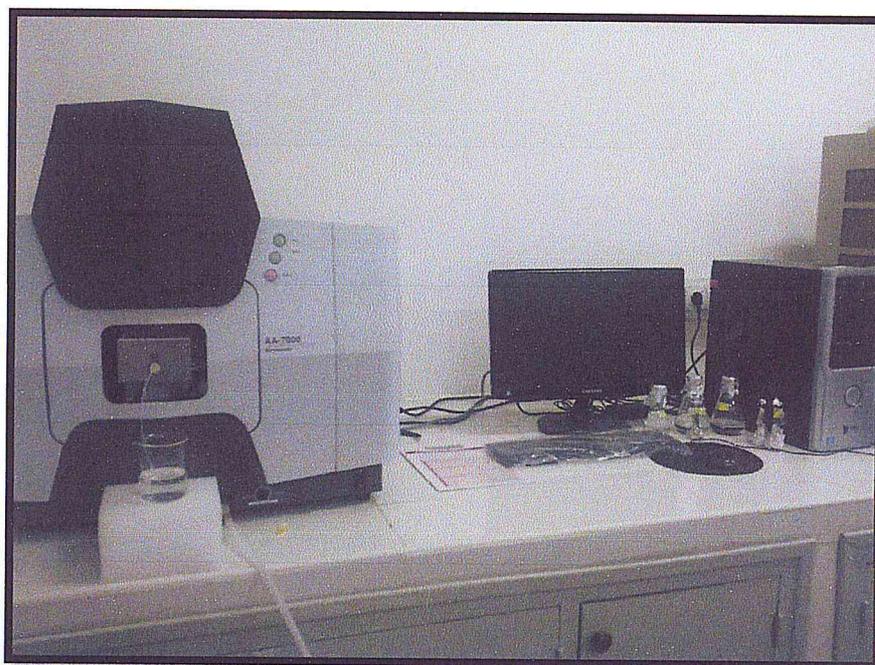


Photo : spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme SHIMADZU (AA-7000)

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

temps (min)	Rendement % de MCM-41	
	Ni(II)	Pb(II)
0	0	0
1	98,14	88,56
3	97,78	89,32
4	97,81	89,52
5	98,43	89,72
10	98,14	89,76
15	97,42	89,88
20	97,62	89,68
25	97,55	89,28
30	97,55	89,28
35	97,55	89,28

**2. Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du nickel sur la MCM-41 :**

Qt	Temps (min)	t/Qt (min.g/mg)
0	0	0
9.81	1	0,1
9.778	3	0,3068
9.782	4	0,4089
9.843	5	0,5079
9.814	10	1,09
9.742	15	1,5397
9.763	20	2,0485
9.75	25	2,5641
9.75	30	3,0769
9.75	35	3,5897

**3. Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du plomb sur la MCM-41 :**

Qt	temps	t/Qt (min.g/mg)
11.07	1	0,09
11.165	3	0,3
11.19	4	0,35
11.215	5	0,44
11.22	10	0,9
11.23	15	1,33
11.21	20	1,9
11.21	25	2,24
11.16	30	2,7
11.16	35	3,13

#### 4. Modèle de la diffusion intraparticulaire de MCM-41 :

**Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du nickel sur la MCM-41**

Temps (min)	T <sup>1/2</sup> (min)	Qt (mg/g)
0	1	9,81
1	1,73	9,778
3	2	9,78
4	2,23	9,843
5	3,16	9,814
10	3,87	9,742
15	4,47	9,763
20	5	9,75

**Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du plomb sur la MCM-41**

Temps (min)	t <sup>1/2</sup> (min)	Qt (mg/g)
0	0	0
1	1	11,07
3	1,73	11,165
4	2	11,19
5	2,23	11,215
10	3,16	11,22
15	3,87	11,23
20	4,47	11,21
25	5	11,6

**5. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption :****Effet de pH du nickel, plomb sur la MCM-41**

PH	Rendement %	
	Ni(II)	Pb(II)
2	47,9	22,76
4	55,35	84,96
6	98,15	90,12
8	98,05	89,88
10	97,95	86

**6. Effet de la concentration initial des ions Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> :**

concentration	Rendement %	
	Ni(II)	Pb(II)
0	0	0
5	98,58	51,8
10	99,03	76,1
15	99,04	84
20	99,48	88,2
25	99,4	89,72
30	99,46	91,36

**7. Effet du rapport adsorbant/adsorbat :**

Rapport adsorbant/adsorbat (g/l)	Rendement %	
	Ni(II)	Pb (II)
0	0	0
1	92,31	89,88
2,5	92,21	90,16
5	95,71	90,16
8	96,7	89,24
10	97	87,12

8. Détermination des isothermes d'adsorption :

Isotherme d'adsorption des ions nickel(II) par la MCM-41

C <sub>e</sub> (mg/l)	Ni (II)
	Q <sub>e</sub> (mg/g)
0	0
0,372	9,814
0,444	9,778
0,516	9,742
0,47	9,765

Isotherme d'adsorption des ions plomb (II) par la MCM-41 :

C <sub>e</sub>	Pb(II)
	Q <sub>e</sub> (mg/g)
2,53	11,23
2,56	11,22
2,57	11,21
2,58	11,21
2,62	11,19
2,67	11,16
2,68	11,16
3	11,07
0	0

1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des métaux lourds par MCM-41 :

- Modèle de Langmuir du nickel :

C <sub>e</sub> (mg/l)	Ni (II)	
	Q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub> (g/l)
0,372	9,814	0,037
0,444	9,77	0,045
0,437	9,782	0,0446
0,313	9,844	0,032
0,371	9,814	0,037
0,516	9,742	0,052
0,47	9,765	0,048

- **Modèle de Langmuir du plomb :**

Pb (II)		
$C_e$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$C_e/Q_e$ (g/l)
2,86	11,07	0,258
2,67	11,16	0,239
2,62	11,19	0,234
2,57	11,21	0,229
2,56	11,22	0,228
2,53	11,23	0,225

- **Modèle de Freundlich pour le nickel :**

$C_e$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	Ln $C_e$	Ln $Q_e$
0,372	9,814	-0,988	2,283
0,444	9,77	-0,811	2,28
0,313	9,844	-1,161	2,286
0,371	9,814	-0,991	2,283
0,516	9,742	-0,661	2,276
0,47	9,765	-0,755	2,278

- **Modèle de Freundlich pour le plomb :**

$C_e$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	Ln $C_e$	Ln $Q_e$
2,86	11,07	1,05	2,404
2,67	11,16	0,982	2,412
2,62	11,19	0,963	2,415
2,57	11,21	0,943	2,417
2,56	11,22	0,94	2,417
2,53	11,23	0,928	2,418

- **Modèle de Temkin pour le nickel :**

$C_e$ (mg/l)	Ln $C_e$	$Q_e$ (mg/g)
0,372	-0,989	9,81
0,444	-0,811	9,775
0,313	-1,161	9,843
0,371	-0,991	9,814
0,516	-0,661	9,742
0,47	-0,755	9,763

- **Modèle de Temkin pour le plomb :**

$C_e$ (mg/l)	$\ln C_e$	$Q_e$ (mg/g)
2,86	1,05	11,07
2,67	0,982	11,165
2,62	0,963	11,19
2,57	0,943	11,21
2,56	0,94	11,22
2,53	0,928	11,23