



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN**

# MEMOIRE

Présenté à la  
**FACULTE DES SCIENCES È DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Pour l'obtention du Diplôme de

## **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

**BOUCHERIF ZEYNEB**

Sur le thème

***Elimination des ions Cd(II) et Pb(II) par un matériau mésoporeux thiolé***

***Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :***

**Président**      **CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine**

**Professeur à l'Université de Tlemcen**

**Encadreur**      **BOURI Rokia**

**MCB à l'Université de Sidi Bel Abbés**

**Examineurs**   **BENDAHOU Karima**

**MCA à l'Université de Tlemcen**

**BOUDJEMAA Souheyla**

**MCB à l'Université de Ouargla**

# Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie.

Je tiens à remercier Monsieur **N. CHOUKCHOU BRAHAM** Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et Directeur du laboratoire (LCSCO) de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier M<sup>me</sup> **L. CHERIF**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen de m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Mes profonds remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> **R. Bourri** Maître de Conférence B à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes non seulement pour son encadrement efficace, mais également ses compétences scientifiques, ses encouragements et la confiance qu'elle m'a accordées m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur **N. CHOUKCHOU BRAHAM** Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement M<sup>me</sup> **K.BENDAHOU** Maître de Conférence A à l'Université de Tlemcen et Melle **S. BOUDJEMAA** Maître de Conférence B de l'Université de Ouargla d'avoir accepté de juger ce travail.

Également un grand **MERCI** à Melle **F. MOKRI** Ingénieure de LCSCO pour sa disponibilité, sa patience et son aide, surtout pour les caractérisations et l'absorption atomique.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont entourées durant les nombreuses heures de travail, je **dis MERCI**

# Dédicace

**Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit :**

**« Celui qui mène un chemin pour le savoir Dieu lui facilite un chemin pour le Paradis. »**

**A mes chers parents qui m'ont soutenue tout au long de ce travail.**

**Leurs encouragements m'ont été extrêmement précieux. Que dieu les garde.**

**A mes chers frères qui m'ont Toujours soutenue.**

**Ainsi que l'ensemble de ma famille et mes amies qui me soutiennent et me**

**Supportent depuis tant d'années.**

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE ..... 1

REFERENCE

## Chapitre I: Recherche bibliographique

INTRODUCTION í 3

I.1 ELIMINATION DES METAUX LOURDS ..... 3

I.1.1 ADSORPTION ..... 3

I.1.2 TYPES D'ADSORPTION..... 4

I.1.3 L'INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ADSORPTION..... 4

I.1.4 TYPES D'ADSORBANTS : ..... 4

I.2 MATERIAUX MESOPOREUX HYBRIDES ..... 4

I.2.1 MATERIAUX MESOPOREUX ..... 4

I.2.2. FONCTIONNALISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX DE TYPE SBA-15 ..... 5

I.2.2.1 LES MATERIAUX COMPOSITES ..... 6

I.2.2.2 LES MATERIAUX HYBRIDES ..... 6

I.2.2.3 DIFFERENTES CLASSES DES MATERIAUX HYBRIDES:..... 10

I.3. METAUX LOURDS..... 10

CONCLUSIONí í 11

REFERENCES

## Chapitre II: Partie expérimentale

II.1 PREPARATION DES MATERIAUX : ..... 12

II.1.1. PRODUITS UTILISES: ..... 12

II.1.2 PREPARATION DES MATERIAUX MESOPOREUX : ..... 12

A. PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE SBA-15 : ..... 12

B. PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE SBA-15 ORGANOFONCTIONNALISE ..... 13

II.1.3 PROTOCOLE DE L'ADSORPTION ..... 13

II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES: ..... 14

II.2.1 ANALYSE PAR ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE (BET):..... 14

II.2.2. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) ..... 15

II.2.3. ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE .....	16
---	----

REFERENCE

### **Chapitre III: Discussion des résultats**

INTRODUCTION :í ..	19
III.1 CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX SBA-15 ET SBA-15-SH(X) í í í í í í í í .....	19
III.1.1 ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X .....	19
III.1.2 ETUDE PAR ADSORPTION-DESORPTION DE N <sub>2</sub> .....	20
III.1.3 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER .....	22
III.1.4. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE RMN DE <sup>29</sup> Si ET <sup>13</sup> C:.....	23
III.2 ETUDES CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE Lø ADSORPTION DES IONS Pb(II) ET Cd(II) SUR LES MATERIAUX MESOPOREUX THIOLES .....	25
III.2.1. EFFET DU TEMPS DE CONTACT .....	25
III.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU METAL .....	28
III.2.3 EFFET DU PH .....	29
III.2.4. EFFET DE LA TEMPERATURE.....	29
III.3 . REUTILISATION ET RECYCLAGE DE Lø ADSORBANT SBA-15-SH(1,4) :.....	31
REFERENCE	
CONCLUSION GENERALE.....	32

# ABBRIVIATIONS

**AEAPDMMS** : AminoEthylAminoPropylDiMéthoxyMéthylSilane.

**APTES** : Aminopropyltriéthoxysilane

**APTMS** : AminoPropyl TriMéthoxySilane.

**CERAMER** : CERAmicpolMER

**CTAB** : Bromure de CélylTriméthylAmmonium

**EnSA** : Ethylenediaminepropylesalicylaldimine

**HMS** : Hexagonal Mesoporous Silica

**MPTMS** : MercaptoPropyl TriMéthoxySilane

**MTMS** : Méthyl Triméthoxysilane

**MSU** : Michigan State University.

**ODTMESCI** : Chlorure DøctadécylTriméthylammonium

**ORMOCER** : ORganicallyMODifiedCERamic

**ORMOSIL** : ORcanicallyMODifiedSILica

**P123** :  $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ : (Poly oxyde éthylène, PO : (Poly oxyde propylène)

**POMs** : **Periodic Mesoporous Organosilicas**

**SA** : N-propylsalicylaldimine

**TEOS** : TétraEthylOrthoSilicate.

**TMVS**: TriMethoxyVinylSilane

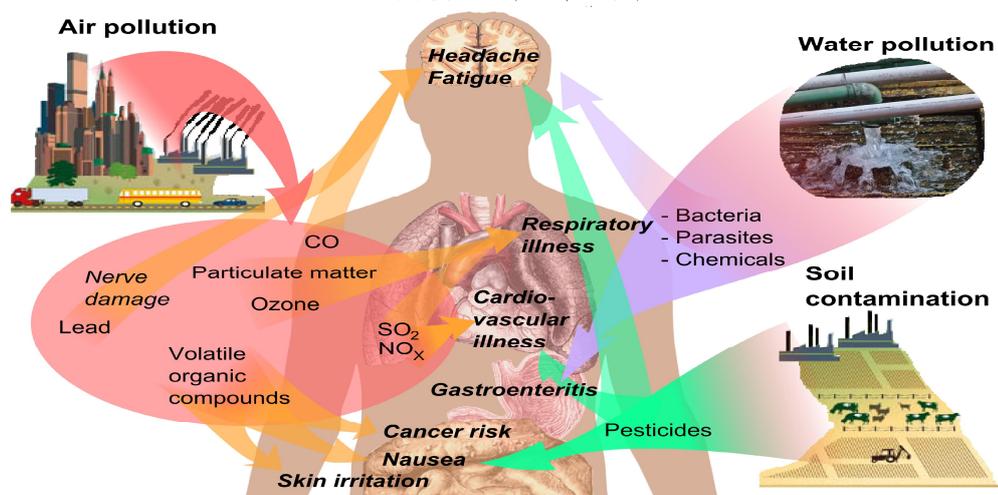


# INTRODUCTION GENERALE

## INDRODUCTION GENERALE

La pollution avec ses différentes formes et sources, qui entraîne une perturbation de l'écosystème, présente un problème critique. Une multiplicité des effets très dangereux pour la santé humaine et pour notre environnement a été rapportée.

La pollution par les métaux lourds constitue une véritable inquiétude à cause des effets pernicieux des métaux lourds du à leur toxicité même à l'état de traces. Il a été découvert qu'ils causent des problèmes sanitaires et environnementaux [1]. Leur élimination peut se faire par différents moyens, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés en raison de son efficacité. L'adsorption des métaux lourds sur les zéolites et charbon actifs a été également rapportée [2, 3].



**Figure 1 :** Effets de la pollution sur la santé humaine et l'environnement

Au début des années 90, la découverte des silices mésoporeuses avec un diamètre de pores compris entre **2 nm et 50 nm** (la définition du IUPAC [4]) a offert de nouvelles perspectives grâce à leurs propriétés texturales et structurales assez importantes. Ces propriétés permettent d'envisager leur utilisation dans divers domaines comme la catalyse, l'adsorption, la séparation [5]. Notre objectif est basé sur la modification des matériaux mésoporeux de type SBA-15 par fonctionnalisation à l'aide des groupements organiques et l'utiliser comme un adsorbant des ions métalliques tels que Pb(II) et Cd(II).

Les objectifs principaux de cette étude sont divisés en deux parties :

- La première partie concerne la synthèse et la caractérisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés qui ont été préparés par la modification de SBA-15 par le 3 Mercaptopropyltriméthoxysilane (SBA-15-SH) afin d'étudier l'évolution structurale et texturale des matériaux résultants.
- la deuxième partie concerne l'adsorption des ions métalliques **Pb<sup>2+</sup>** et **Cd<sup>2+</sup>** sur les matériaux thiolés ainsi préparés.

Ce travail est divisé en trois 3 chapitres :

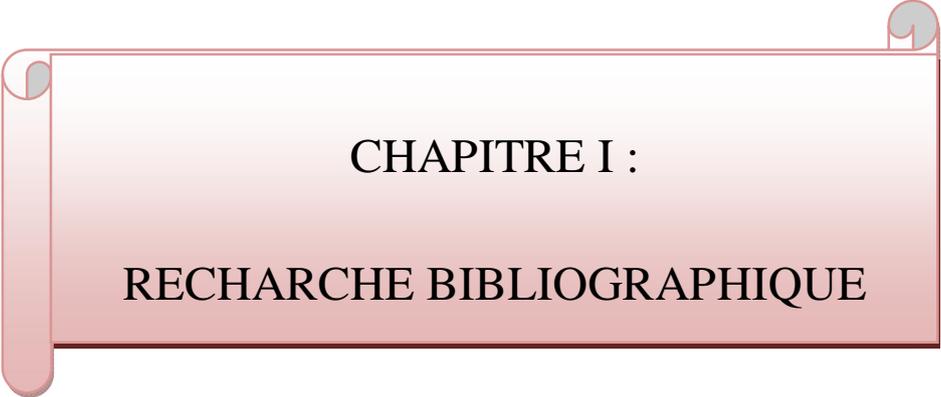
**Le chapitre 1 :** présente une recherche bibliographique.

**Le chapitre 2 :** présente le mode opératoire adopté pour la préparation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et les matériaux mésoporeux fonctionnalisés SBA-15-SH(x) et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

**Le chapitre 3 :** est divisé en deux parties ; la première présente la caractérisation des matériaux synthétisés, et la deuxième concerne la mise en œuvre des matériaux mésoporeux thiolés dans l'adsorption des ions métalliques  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .

### Référence

- [1] M. Crine, Tribune de l'Eau (La) 561 (1993) 3-19.
- [2] W.Z. H. Yang, and R. Hu, J. Chin, Ceram. Soc 38(11) (2010) 2143.
- [3] K. PENG, Z. JIA, R. ZHU, Journal of the Chinese Ceramic Society 39 (2011) 1651-1658.
- [4] D.E.Sing,R.Haul,L.Moscou,R.Pierotti,J.Rouquerol,T,Siemieniewska,Pure Appl.Chem. 576(1985)03-619.
- [5] A. Corma, Chemical reviews 97 (1997) 2373-2420



**CHAPITRE I :**  
**RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction :

Depuis longtemps, la pollution par les métaux lourds pose un véritable problème pour l'environnement et la santé humaine, à cause de leur toxicité et leur cancérogénicité [1]. Les caractéristiques remarquables des métaux lourds tels que leur non-biodégradabilité et toxicité à faible concentration et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques, sont la vraie cause de leur toxicité [2]. De ce fait, leur élimination a suscité l'attention d'un grand nombre de chercheurs et a fait l'objet de milliers de projets et d'études environnementaux [3].

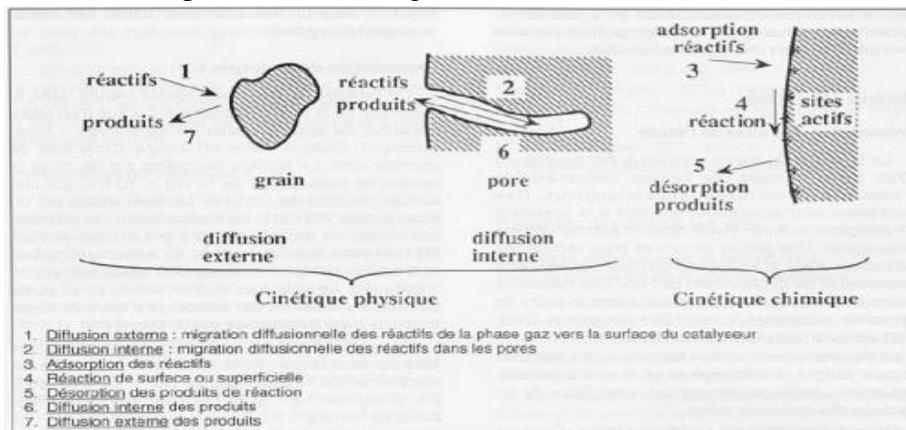
Cependant, nous présenterons quelques procédures d'élimination des métaux lourds adoptés et décrits dans la littérature, en se basant sur le procédé d'adsorption qui est l'objectif de ce modeste travail. Un bref rappel sur celui-ci sera donné. Les différents types de l'adsorption, l'influence des paramètres ainsi que les différents adsorbants décrits seront cités. Étant donné que les matériaux poreux sont également utilisés comme adsorbants, ça serait impératif de donner quelques notions de bases de leur synthèse et plus précisément du matériau mésoporeux hybride qui est notre adsorbant clé de ce travail.

### I.1 Élimination des métaux lourds :

Différents procédés sont appliqués en raison d'éliminer les ions des métaux lourds présents dans les solutions aqueuses tels que: échange ionique, précipitation, phytoextraction, ultrafiltration, osmose inverse, électrodialyse, adsorption, sédimentation [4]. Vu son efficacité et rapidité, le processus d'adsorption qui est également le plus attractif, présente dans ce travail, la méthode adaptée pour éliminer certains ions métalliques tels que : Pb(II) et Cd(II).

#### I.1.1 Adsorption:

L'adsorption, distinguée de l'absorption qui est un processus de profondeur, est un phénomène physico-chimique au cours duquel il y a une fixation de molécules (liquide /solide) ou des ions sur la surface d'un solide ou un gaz, d'où la notion du couple Adsorbant/Adsorbé [5]. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne créées par les fissures, cavernes ou capillaires [5]. Les principales étapes de ce phénomène peuvent être récapitulées dans la figure ci-dessous.



**Figure I.1 :** phénomène d'adsorption [6]

## **I.1.2 Types d'adsorption:**

Selon la catégorie des forces attractives, l'énergie et la liaison mise en jeu, nous pouvons distinguer une adsorption physique (physisorption) et une adsorption chimique (chimisorption) [7]:

➤ **Physisorption**: est un processus non spécifique caractérisé par :

- Une faible chaleur d'adsorption d'ordre  $<40\text{Kj/mol}$ .
- Aucune énergie d'activation.
- Les liaisons mises en jeu de type électrostatique.
- La formation de multicouche.
- Désorption facile.

➤ **Chimisorption**: est un processus spécifique caractérisé par :

- Une chaleur d'adsorption élevée d'ordre  $>80\text{Kj/mol}$ .
- Les liaisons chimiques formées de type ionique ou covalent.
- La Chimisorption caractérise par une énergie d'activation.
- Formation d'une monocouche.
- Désorption difficile.

## **I.1.3 L'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption:**

Plusieurs paramètres opératoires tels que : la concentration initial du métal, la température, le temps de contact et aussi la masse de l'adsorbant influent directement sur la capacité d'adsorption. Dans toute étude d'adsorption, le pH est un paramètre très important du fait qu'il peut modifier à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption [8]. De plus, les propriétés texturales de l'adsorbant telles que la surface spécifique et le volume poreux doivent être prises en considération [9, 10]. Ce qui suggère que le choix d'adsorbant est très important.

## **I.1.4 Types d'adsorbants :**

Les solides, agissant comme adsorbants, sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels qu'ils sont ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité. Dans le traitement des eaux, il existe plusieurs types d'adsorbants tels que: charbon actif, le gel de silice, les zéolithes et les oxydes métalliques [11, 12].

## **I.2 Matériaux mésoporeux hybrides:**

### **I.2.1 Matériaux Mésoporeux :**

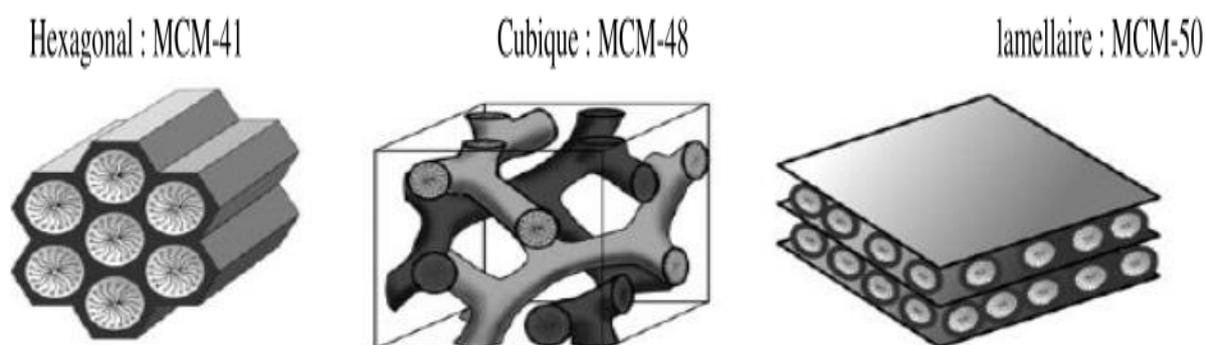
Certaines études montrent que les matériaux poreux sont très utilisés dans différentes disciplines et plus spécifiquement dans les domaines d'adsorption et de catalyse à cause de leur capacité d'interagir avec les ions et les atomes [13, 14].

Selon le classement de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C) [15, 16], les matériaux peuvent être dénommés selon leur taille des pores en trois classes :

- matériaux microporeux possédant un diamètre des pores  $< 2$  nm,
- matériaux mésoporeux ayant un diamètre des pores compris entre 2 nm et 50 nm,
- matériaux macroporeux possédant un diamètre des pores  $> 50$  nm.

Au début des années 1992, un groupe de chercheurs scientifiques de la firme Mobil a synthétisé les matériaux mésoporeux connus par le générique M41S [17]. Ils sont obtenus selon deux mécanismes : soit par **auto assemblage** ou par **cristal liquide** [18].

Ces matériaux sont constitués des canaux souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires [15] comme le montre la figure ci-dessous (Figure I.2).



**Figure I.2** : les structures de M41S [18]

A cause de leur propriétés texturales intéressantes telles que : surfaces spécifiques **très élevées** qui peuvent atteindre **1000 m<sup>2</sup>/g**, taille de pores uniforme, et un volume poreux **important** de l'ordre de **1 à 2 cm<sup>3</sup>/g**, ce type de matériaux a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Cependant, ces matériaux possèdent une **faible** stabilité hydrothermique [19].

Par la suite, un autre groupe de chercheurs de l'université Santa Barbara a synthétisé un nouveau matériau mésoporeux de type SBA-15 en 1998 [20, 21] par l'intermédiaire d'interactions entre un agent structurant non ionique, le tribloc copolymère P123 de formule générale  $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$  (EO : ethylene oxide, PO : propylene oxide) et une source de silice TEOS dans un milieu fortement acide .

Ces matériaux sont obtenus selon le mécanisme  $(S^0 H^+ X^- I^+)$ , tels que  $I^+$  présente les espèces siliciques cationiques (TEOS se hydrolyse en milieu acide engendrant les espèces  $Si-OH^{2+}$ ),  $S^0$ : surfactant neutre et  $X^-$  : Cl [18].

Les matériaux purement siliciques de type SBA-15 de structure mésoporeuse présentent un arrangement des pores régulier et une symétrie hexagonal 2D avec des surfaces spécifiques plus élevées de l'ordre de **1000 m<sup>2</sup>/g**, épaisseurs de mur varient entre 3 et 7 nm, ce qui leur confèrent une **grande** stabilité thermique et hydrothermique.

Ils existent d'autres familles de matériaux mésoporeux telles que : **HMS** (Hexagonal Mesoporous Silica), **MSU** (Michigan State University) [22].

### **I.2.2. Fonctionnalisation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 :**

La silice en elle-même, malgré ses propriétés texturales et structurales intéressantes citées précédemment, est faiblement acide ; une telle modification ayant but d'améliorer sa capacité d'immobilisation engendre d'autres catalyseurs avec des propriétés beaucoup mieux

intéressantes. Dans cette rubrique, nous citons par exemple le greffage de certains métaux dans la charpente de SBA-15 [23, 24].

Ces dernières années, la fonctionnalisation de matériaux mésoporeux de type SBA-15 est devenu un objectif important pour les chercheurs de futur développement [20].

Dans la littérature, deux méthodes de modification sont bien décrites :

\*la première méthode génère des matériaux purement inorganiques,

\*la deuxième produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques, elle-même divisée en méthodes résultants des matériaux **composites** et matériaux **hybrides** [25].

Donc, dans ce que se suit, on décrira la synthèse des matériaux mésoporeux organo fonctionnalisés hybrides en donnant une brève description sur les matériaux composites.

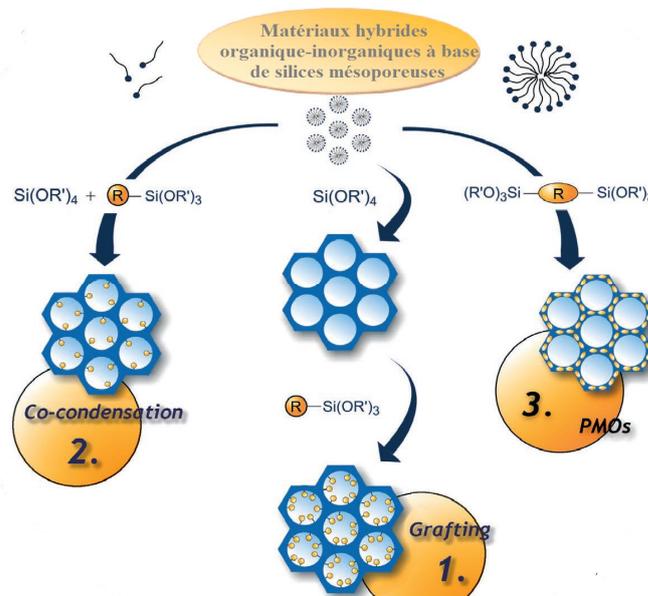
### I.2.2.1 Les matériaux composites :

À l'échelle microstructurale, les matériaux composites sont définis comme l'assemblage de plusieurs composants de différentes natures, ils peuvent aussi avoir une définition à l'échelle macroscopiques par une combinaison de deux matériaux ou plus [26].

### I.2.2.2 les matériaux hybrides :

Au années 1990, un nouveau type de matériau a été développé, appelé matériau hybride « organique-inorganique » [27].

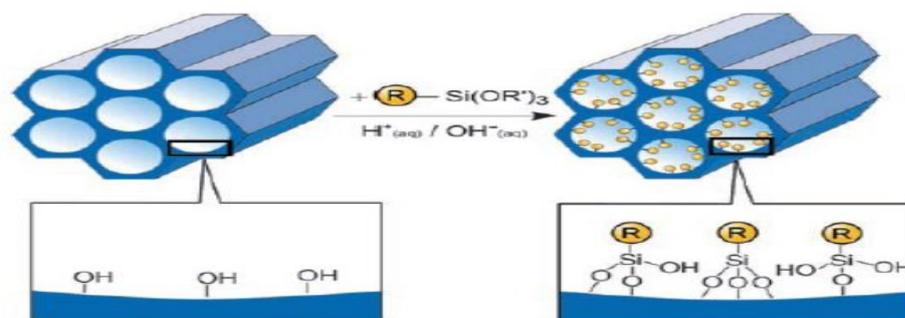
Ces matériaux sont synthétisés selon deux voies [18] : la première servir à modifier la surface des pores d'un matériau silice inorganique « **post synthèse** » ou par une condensation simultanée de la silice et de précurseur organosilane « **Co condensation** ».



**Figure I.3 :** les différentes méthodes de synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique [18]

## A. Greffage post-synthèse

La fonctionnalisation par greffage post-synthèse sert à la modification de la surface intérieure du matériau mésoporeux silicique par incorporation des groupements organiques. Cette modification est faite par réaction des organosilanes du type  $(R'O)_3SiR$  ou des chlorosilanes  $R_nSiCl_{3-n}$  ou bien  $H_nN(SiR_3)_{2-n}$  avec des groupements silanols en présence de toluène comme un solvant à reflux. La figure ci-dessous représente la fonctionnalisation par greffage post-synthétique [18].



**Figure I.4** : Fonctionnalisation par greffage avec  $(R \text{ et } R\emptyset)$  sont des fonctions organiques) [18]

Cette méthode permet la préservation de la structure de départ des matériaux mésoporeux avec une diminution du volume poreux à cause de l'occupation d'une partie de l'espace par les groupes R. Cependant, les organosilanes peuvent être déposés dans les pores ce qui ralentit la diffusion des autres molécules vers le milieu en provoquant un blocage comme un cas extrême quand la fonction est très encombrante.

Les groupements halogénés, thiols, acide carboxylique, amines, vinyle, phosphines, sont souvent utilisés pour la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux [28].

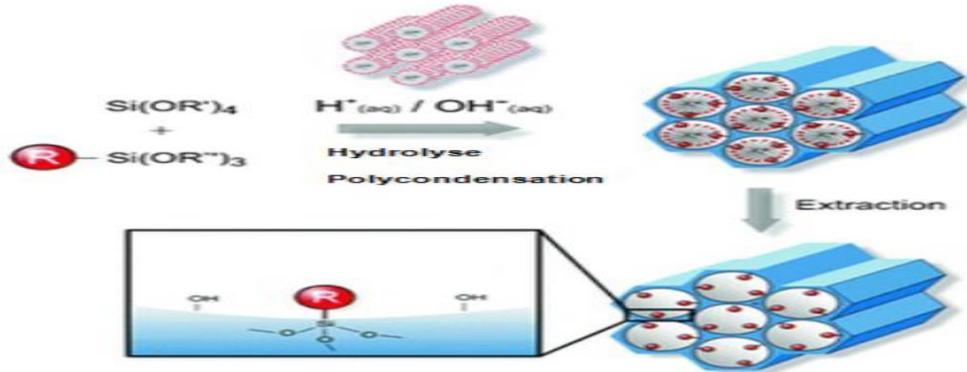
Plusieurs travaux ont cité le greffage des complexes métalliques par exemple : le cas du platine à phosphine greffé sur MCM-41 afin de les utiliser comme un catalyseur de hydroformylation dans le  $CO_2$  supercritique en présence de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  comme co-catalyseur [29]. Ainsi les matériaux mésoporeux MCM-41 supportant un complexe de palladium(II) est traité par 3-aminopropyltriméthoxysilane pour obtenir des matériaux actifs.

Nous citons également l'exemple du complexe du ruthénium de type  $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ , modifié avec la même amine pour hydrogéner plusieurs oléfines [30]. Les fonctions propyldiphénylphosphines sont utilisées pour le greffage d'un complexe de rhodium  $RhCl(PPh_3)_3$  pour l'utiliser dans les réactions d'hydrogénation de cyclohexène [31]. Macquarrie et al. [32] ont remarqué que les catalyseurs préparés par post-synthèse sont plus actifs que ceux préparés par la voie sol-gel. Quintanilla et al. [33] ont fonctionnalisé les matériaux mésoporeux MCM-41 et SBA-15 avec du 2-mercaptothiazoline selon deux voies, homogène et hétérogène, et les matériaux obtenus sont utilisés pour l'adsorption des ions métalliques  $Hg^{2+}$ . Luechinger et al. [34] ont étudié la modification des matériaux mésoporeux MCM-41 par un mélange de 3-Aminopropyltriméthoxysilane et Méthyltriméthoxysilane (MTMS), ils ont trouvé une meilleure stabilité en présence d'une faible quantité de APTMS.

De même, Abdullah et al. [35] ont synthétisé un matériau désigné par SBA-15-APTES via une post-synthèse, ce dernier est utilisé pour la fixation d'une enzyme instable « la lipase ».

## **B. Co-condensation**

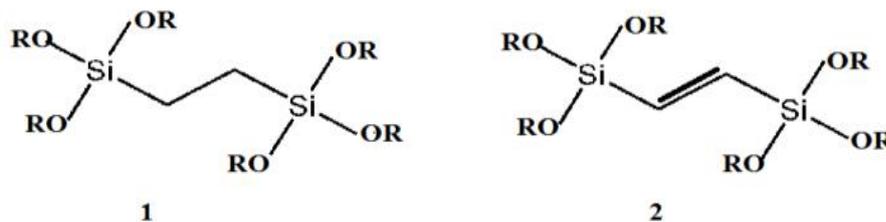
Les matériaux mésoporeux peuvent être fonctionnalisés via une Co-condensation appelée aussi synthèse directe. Cette méthode sert à préparer des matériaux mésostructurés par condensation hydrolytique de Tétraalkoxysilanes [(RO)<sub>4</sub>Si TEOS ou TMOS] avec des trialkoxyorganosilanes terminaux de types (RO)<sub>3</sub>SiR en présence d'agent structurant [18, 36]



**Figure I.5 :** Synthèse directe « co-condensation » [18].

Cette méthode permet de fixer directement les groupements organiques pendant la structuration du réseau silicaté pour obtenir une meilleure distribution sur la surface. Aussi, elle minimise le problème de blocage des pores, mais une fois la concentration de l'organosilane est plus importante, les matériaux résultants sont désordonnés et possèdent des surfaces spécifiques et des volumes poreux moins importants [37].

Plusieurs travaux ont rapporté la modification des matériaux mésoporeux par la synthèse directe ; nous citons les premiers travaux cités par Inagaki et al. [38]. La fonctionnalisation des matériaux mésostructurés en présence de deux types de précurseurs bis-silylés et le chlorure d'octadécyltriméthylammonium comme agent structurant plus de l'eau et NaOH pour obtenir deux types de matériaux ; le premier analogue à la MCM-41 et le deuxième analogue à la SBA-2. Aussi Asefa et al.[39].Melde et al.[40] ont préparé des matériaux fonctionnalisés par une condensation des agents structurants ioniques : Le bromure de cetyltriméthylammonium ou bien l'octadécyltriméthylammonium en présence de précurseurs bis-silylés insaturé mais les matériaux obtenus portent une meilleure stabilité hydrothermique.



**Figure I.6 :** Formule chimique des précurseurs bis-silylés utilisés lors des premières synthèses des matériaux hybrides avec R=Me, Et [38].

Grieken et al.[41] Ont étudié la fonctionnalisation du matériau mésoporeux SBA-15 par des groupements propyles ou arènes sulfoniques suivant une co-condensation. Les matériaux obtenus ont été utilisés dans la réaction de formation d'alcool benzylique à partir d'éther benzylique. Les mêmes matériaux ont été préparés par Miao et al.[42] Selon une post-synthèse afin de les utiliser dans la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le méthanol ; cette réaction est considérée comme une réaction modèle pour la stabilisation de l'huile bio.

D'autres matériaux mésoporeux hybrides organique-inorganique sont synthétisés par hydrolyse et condensation des précurseurs silicoquinoxanes de type  $(R_2O)_3Si-R-Si(OR)_3$  par voie sol-gel appelés **matériaux organosiliciques périodiques** [43]. Ils sont utilisés comme catalyseurs et comme adsorbants à cause de leur stabilité hydrothermique [44, 45].

Généralement, la synthèse de POMs consiste à utiliser des alkylammoniums comme agents structurants du diamètre des pores de 5 nm [46]. Aussi le matériau mésoporeux de type SBA-1 a été fonctionnalisés par des groupes vinyls par la cocondensation du TEOS et du TriMethoxyVinylSilane en utilisant comme agent structurant le **CTAB** [47]. Zhao et al.[48] Ont étudié la modification de SBA-15 et MCM-41 par **APTES** et **AEAPDMMS**. Ils ont trouvé que ces matériaux conservent leur structure hexagonale mais les propriétés texturales sont diminuées. Les matériaux mésoporeux modifiés par voie co-condensation par polyméthylhydrosiloxane peuvent être utilisés comme une phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour séparer les isomères d'hexène [49].

Un autre type de matériaux mésoporeux a été également utilisé dans l'adsorption de certains ions métalliques tels que  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  [50]; il s'agit d'un matériau mésoporeux carboné désigné par CMK-3, préparé par réplique de SBA-15 selon la stratégie de hard-template.

Généralement les matériaux mésoporeux fonctionnalisés préparés par voie post-synthétique ou co-condensation ont été largement testés dans l'adsorption des produits présentant une certaine toxicité, et surtout les métaux lourds. Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé quelques travaux cités dans la littérature concernant l'adsorption de certains ions de métaux lourds par des différents matériaux mésoporeux fonctionnalisés.

**Tableau I.1.** Différents travaux cités dans l'adsorption de quelques ions de métaux lourds par des matériaux mésoporeux fonctionnalisés.

Auteurs	Adsorbant	Méthode de synthèse (conditions opératoires)	Ions métallique adsorbé	Résultats obtenus
Fowler et al. [51]	Silice-Amine MCM-41-NH <sub>2</sub>	Post synthèse	Hg <sup>2+</sup>	Meilleures capacités d'adsorption à pH = 3,5
Erdem et al. [52]	Zéolite naturelle	/	Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	La quantité adsorbée de Co <sup>2+</sup> >Cu <sup>2+</sup> >Zn <sup>2+</sup> >Mn <sup>2+</sup>
Wang et al. [53]	« SBA-15-NH <sub>2</sub> » « MCM-41-NH <sub>2</sub> »	Poste synthèse	B <sup>3+</sup>	La Q <sub>ads</sub> SBA-15= 2Q <sub>ads</sub> MCM-41
Quintanilla et al. [33]	Silice-Thiol « MCM-41-SH »	Poste synthèse, Co condensation	Zn <sup>2+</sup>	Q <sub>ads</sub> (poste synthèse)> Q <sub>ads</sub> (co condensation)

<b>Aguado et al.</b> [54]	SBA-15-Thiol « SBA-15-SH »	Poste synthèse, Co condensation	Hg <sup>2+</sup>	L'adsorbant préparé par la méthode co condensation présente une faible capacité d'adsorption
<b>Heidari et al.</b> [55]	Silice-Amine « MCM-41- NH <sub>2</sub> »	Poste synthèse	Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup>	Meilleures capacités d'adsorption à pH = 5
<b>Zheng Wang et al.</b> [56]	SBA-15-Amine « SBA-15- NH <sub>2</sub> »	Poste synthèse	Cr <sup>6+</sup>	Meilleures capacités d'adsorption à pH= 2 et t= 4 min
<b>Dindar et al.</b> [57]	« SBA-15-NH <sub>2</sub> » « SBA-15-SA »	Poste synthèse	Cr <sup>6+</sup> ,As <sup>5+</sup> et Hg <sup>2+</sup>	Meilleures capacités d'adsorption à pH=2.5 et t=15min
<b>Dolatyari et al.</b> [58]	« SBA-15-SA » « SBA-15-EnSA »	Poste synthèse	Eu <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup> .	Meilleures capacités d'adsorption à PH=4 et t=5 min et [C] <sub>0</sub> =140ppm

### **I.2.2.3 Différentes classes des matériaux hybrides:**

Ces différentes méthodes de préparation des matériaux hybrides offrent des nouveaux matériaux hybrides portent des noms tels que : ORganicallyMOdifiedCERamic « **ORMOCER** », ORcanicallyMOdifiedSILica « **ORMOSIL** » et aussi CERAmicpoLIMER) « **CERAMER** ». Sanchez et al .[59, 60] Ont classé ces matériaux en deux différentes classes selon le type d'interaction entre les phases organiques- inorganique:

**Classe 1** : lorsque les liaisons formées sont de type **Van der Waals, liaisons hydrogènes** ou **électrostatiques** (des faibles liaisons).

**Classe 2** : dans le cas des liaisons de type **covalentes** ou **ion-covalentes** (fortes liaisons).

### **I.3. Métaux Lourds**

Dans ce modeste travail, notre objectif est l'élimination de ions des métaux lourds tels que : Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>. Pour se faire, dans le paragraphe qui se suit, un aperçu sur C'est quoi un métal lourd, Où trouve-t-on les métaux de Cd et Pb sera donné.

Généralement les métaux lourds sont définis comme tout métal possède une densité supérieure à 5 ou qu'il a un numéro atomique supérieur à 11 (Z>11).

Ces derniers possèdent une bonne conductivité thermique et électrique et ils sont fortement électropositifs. Les métaux lourds sont connus comme des polluants dangereux pour l'environnement ; avec des effets toxiques sur les organismes vivants.

Le plomb et cadmium parmi les autres métaux sont très connus dans l'industrie.

**Le plomb** est utilisé pour la fabrication des batteries et pigments, dans le domaine de céramique, en émission dans l'air par combustion des additifs de l'essence. Ce métal cause des inhibitions totales de la croissance des plantes et aussi des effets nocifs sur le système nerveux et cardiovasculaire [61].

**Le cadmium** est aussi utilisé pour la fabrication des pigments, batteries, il cause des réductions de la photosynthèse et des activités enzymatiques plus des effets sur les poumons [62].

### Conclusion

A travers la synthèse bibliographique des matériaux mésoporeux et plus spécifiquement de ceux fonctionnalisés, et le nombre important des travaux cités dans la littérature, et encore la diversité des méthodes de leur synthèse résultant encore d'une autre classification des matériaux obtenus, rendant encore ce type de matériaux de plus en plus important, nous pouvons conclure que la modification du matériau mésoporeux SBA-15 par fonctionnalisation est beaucoup plus intéressante en raison des propriétés texturales et structurales intéressantes des matériaux résultants et de leur intense utilisation en catalyse et adsorption. Cette modification comme elle se fait selon une post-synthèse, une co-condensation est encore réalisable. Cependant, certaines études montrent que les adsorbants synthétisés par post synthèse présentent une meilleure performance par rapport à ceux synthétisés par co-condensation.

La performance des matériaux fonctionnalisés dépend :

- des caractéristiques structurales et texturales de la silice mésoporeuse.
- du mode de fonctionnalisation.
- de la nature du ligand organique.

### Références

- [1] R.J. Martins, R. Pardo, R.A. Boaventura, *Water Research* 38 (2004) 693-699.
- [2] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 529-543.
- [3] F. Fu, Q. Wang, *Journal of environmental management* 92 (2011) 407-418.
- [4] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. Lanouette, *Environmental Science & Technology* 6 (1972) 518-522.
- [5] L.Robel, *Technique d'ingenieur* 12730 (1989).
- [6] M.B. G Scacchi, J foucaut , F zahraa, *Technique et documentation* 426 (1996).
- [7] D. Myers, John Wiley & Sons, New York 528 (1999).
- [8] R. BOURI, Élimination des Métaux Lourds sur Matériaux Fonctionnalisés, Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen.
- [9] M. Zhang, H. Zhang, D. Xu, L. Han, D. Niu, B. Tian, J. Zhang, L. Zhang, W. Wu, *Desalination* 271 (2011) 111-121.
- [10] A. Ancuta, D. Kau-p dien , A. Gefenien , J. Snuki-kis, E. Vasilevi i t , *Desalination* 175 (2005) 259-268.
- [11] P.T.T.e. T.J.Pinnavaia, *Science* (1995).
- [12] Q.S.H. D.Y.Zhao , J.L.Feng , B.F.Chmelka et G.D.Stucky , *J.Am. Chem.Soc* 120 (1998).
- [13] A. Corma, *Chemical reviews* 97 (1997) 2373-2420.
- [14] B.-h. Zhang, D.-y. Wu, W. Chong, S.-b. HE, Z.-j. ZHANG, H.-n. KONG, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 540-545.
- [15] C.A. Fyfe, Fu,G.,*Am,J, Chem.Soc* 117 (1995).
- [16] D.E. Sing, R.Haul,L.Moscou,R.Pierotti,J.Rouquerol,T, Siemieniewska, *Pure Appl.Chem.* 57, 603-619. (1985).
- [17] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *nature* 359 (1992) 710-712.
- [18] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3216-3251.
- [19] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical reviews* 102 (2002) 4093-4138.
- [20] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 2749-2754.
- [21] J.F.Q. D.Zhao, Huo,N.Melosh,G.H.Frederickson,B,F.Chmelka et G.D.Stusky, *Sci* 279 (1998) 548.
- [22] E.P.a.T.J.P. S. A. Bagshaw, *Science* 269 (1995).
- [23] Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, J. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, *Studies in Surface Science and Catalysis* 129 (2000) 209-218.
- [24] A. Vizcaíno, A. Carrero, J. Calles, *Catalysis Today* 146 (2009) 63-70.
- [25] U. Schubert, Hüsing,N, *Synthesis of inorganic materials* (2005).
- [26] P.D. M.Alexandre *Materials and Engineering* 28 (2000).
- [27] G. Cerveau, R.J. Corriu, *Coordination chemistry reviews* 178 (1998) 1051-1071.
- [28] A.M. Chong, X. Zhao, A.T. Kustedjo, S. Qiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 72 (2004) 33-42.
- [29] J.A.D. A.Marteel, M,R.Mason,T.Tack,S. Bektesevic ,Abraham, M. A., *Catal. Commun* 4 (2003) 309.
- [30] S.-G. Shyu, S.-W. Cheng, D.-L. Tzou, *Chemical Communications* (1999) 2337-2338.
- [31] T. Joseph, S. Deshpande, S. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206 (2003) 13-21.

## Chapitre I : Recherche bibliographique

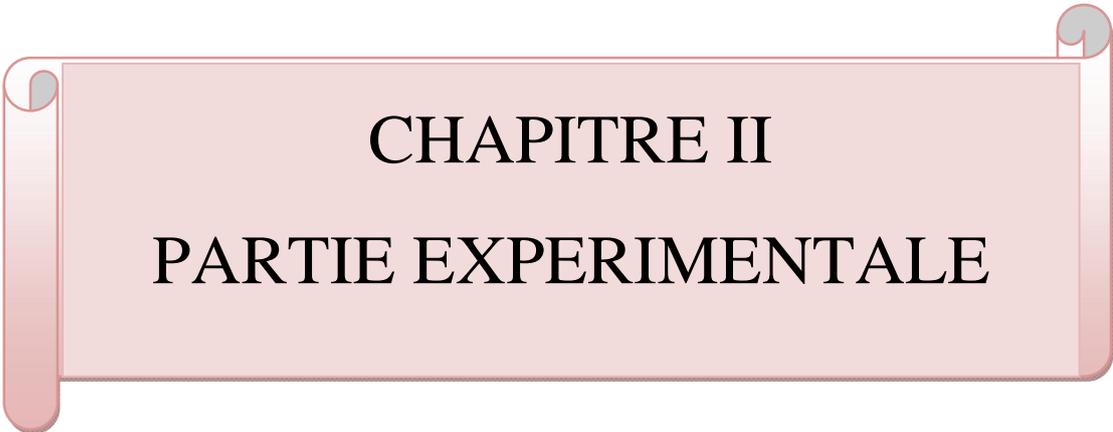
---

- [32] D.J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 183-188.
- [33] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Journal of Hazardous Materials* 134 (2006) 245-256.
- [34] M. Luechinger, R. Prins, G.D. Pirngruber, *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005) 111-118.
- [35] A. Abdullah, N. Sulaiman, A. Kamaruddin, *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 263-270.
- [36] A.S. Taguchi, *F Microporeus Mesoporous Mater* (2005).
- [37] M.Makhlouf, Thèse du Doctorat du Université d'Oran (2012).
- [38] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 9611-9614.
- [39] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *nature* 402 (1999) 867-871.
- [40] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3302-3308.
- [41] R. van Grieken, J.A. Melero, G. Morales, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 29-36.
- [42] S. Miao, B.H. Shanks, *Applied Catalysis A: General* 359 (2009) 113-120.
- [43] D.A.L. K.J.Shea, *Chem.Mater* 13 (2001) 3306.
- [44] Y.N. K.Yamamoto, *Chemistry Letters* 30(7) (2001).
- [45] M. Burleigh, S. Dai, E. Hagaman, J. Lin, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2537-2546.
- [46] M.P.K. S.Shylesh). *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 3(4) (2001).
- [47] H.-M. Kao, J.-D. Wu, C.-C. Cheng, A.S. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006) 319-328.
- [48] H. Zhao, J. Hu, J. Wang, L. Zhou, H. Liu, *Acta Physico-Chimica Sinica* 23 (2007) 801-806.
- [49] Y. Zhao, Y. Xu, D. Wu, W. Wei, Y. Sun, A.S. Al-Arifi, T. Aouak, Z.A. Al-Othman, *Journal of sol-gel science and technology* 56 (2010) 93-98.
- [50] R. BOURI, L.CHERIF, R. DENOYEL, *Chimica Oggi - Chemistry To day* 34(2)(2016)
- [51] S.L.B. C.E.Fowler, S.Mann., *Chem.Comm* 1769 (1997).
- [52] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *Journal of colloid and interface science* 280 (2004) 309-314.
- [53] L. Wang, T. Qi, Y. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 275 (2006) 73-78.
- [54] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 213-221.
- [55] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 70-79.
- [56] Z. Wang, D.-M. Fang, Q. Li, L.-X. Zhang, R. Qian, Y. Zhu, H.-Y. Qu, Y.-P. Du, *Analytica chimica acta* 725 (2012) 81-86.
- [57] M.H. Dindar, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 986-995.
- [58] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, *Journal of environmental management* 169 (2016) 8-17.
- [59] J. Livage, C. Sanchez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 145 (1992) 11-19.
- [60] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *New journal of chemistry* 29 (2005) 57-58.
- [61] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 1-9.

## Chapitre I : Recherche bibliographique

---

[62] O.M. Freitas, R.J. Martins, C.M. Delerue-Matos, R.A. Boaventura, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 493-501.



**CHAPITRE II**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## II.1 Préparation des matériaux :

### II.1.1. Produits utilisés:

Le tableau suivant résume les différents produits utilisés au cours de cette synthèse.

**Tableau II.1 :** les propriétés chimiques des différents produits.

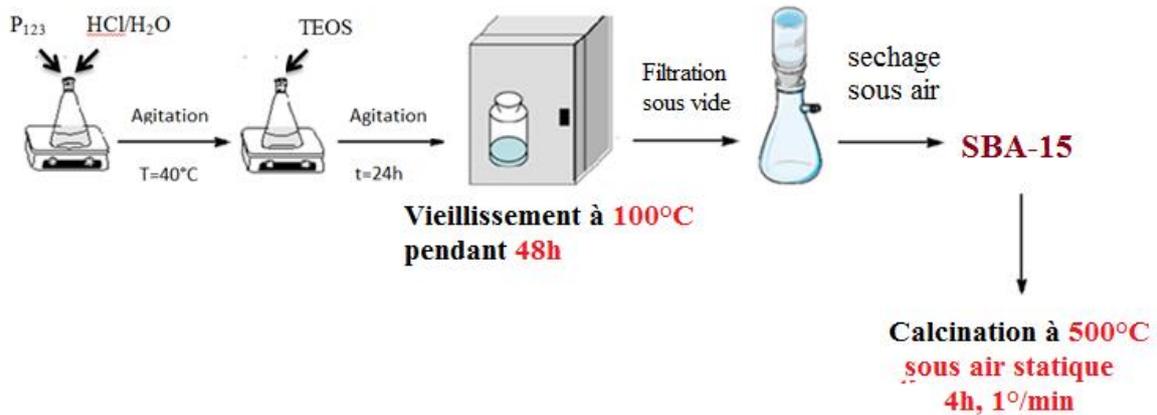
Produits	Fournisseurs	Pureté(%)	Densités	Masse molaire g/mol
Pluronic P123 « (POE) <sub>20</sub> (POP) <sub>70</sub> (POE) <sub>20</sub> »	Aldrich	80	/	5800
TetraéthylOrthosilicate «TEOS »	Aldrich	98	1,382	208,33
Acide chlorhydrique « HCl »	Riedel-de Haën	32	1,16	36,46
3-Mercaptopropyl triméthoxysilane « HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> »	Aldrich	95	1,039	196,34
Ethanol « C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH »	Aldrich	99,8	1,3611	46,07
Toluène « C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> »	Sigma-Aldrich	99,9	0,866	92,14
Nitrate de plomb « Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> »	Aldrich	99	/	331,20
Nitrate de cadmium tetrahydraté « Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O »	Aldrich	99,999	/	308,47
Hydroxyde de sodium « NaOH »	Aldrich	97	/	40

### II.1.2 Préparation des matériaux mésoporeux :

#### A. Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 :

Le matériau mésoporeux de type SBA-15 est préparé selon le protocole décrit par Zhao et al. [1] Dont 4g de du tribloc copolymère (P123) est additionné à une solution d'acide chlorhydrique 0.24 M et 6.62 mol H<sub>2</sub>O. Le mélange est mis sous agitation. Une fois la température est atteinte les 40 °C on ajoute 0.04 mol de TEOS. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C. Le solide est ensuite filtré, lavé et séché sous air à température ambiante.

Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

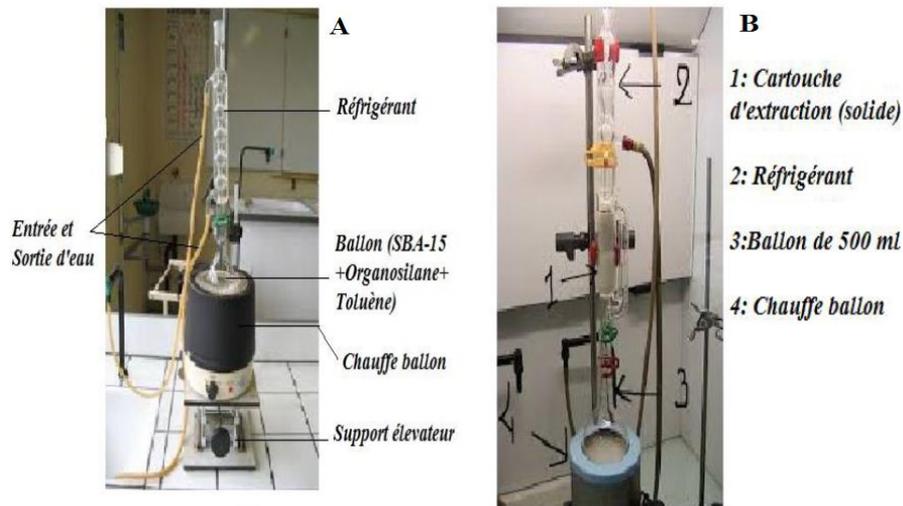


**Figure II.1** : synthèse de SBA-15 Calciné [1].

### **B. Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 organofonctionnalisé :**

Le matériau mésoporeux SBA-15 organofonctionnalisé par le 3-**MPTMS** est préparé comme suit [2]:

1g de SBA-15 calciné et séché préalablement sous vide à 110°C est mis en contact avec 25 ml de toluène contenant une certaine masse de **MPTMS**. Le mélange est mis sous agitation pendant 8h à reflux. Le solide récupéré est ensuite filtré, lavé avec du toluène puis avec de l'éthanol. Les ligands faiblement greffés sont éliminés par extraction à l'éthanol pendant 8h. Les matériaux obtenus seront dénommés comme suit : SBA-15-SH(x) où x désigne le rapport molaire Si/SH(Fonction).



**Figure II.2:** Synthèse à reflux des matériaux SBA-15 organofonctionnalisés (A) et Extraction par soxhlet (B) [2].

### **II.1.3 Protocole de l'adsorption:**

L'adsorption des ions métalliques des solutions aqueuses a été faite selon le protocole suivant : en mettant 5mg de l'absorbant en contact avec 25ml d'une solution aqueuse contenant l'ion métallique. Le mélange est mis sous agitation. L'étude a été faite en variant

les paramètres suivants : le temps de contact, la concentration initiale du métal, la température et le pH.

### II.2 Techniques Expérimentales:

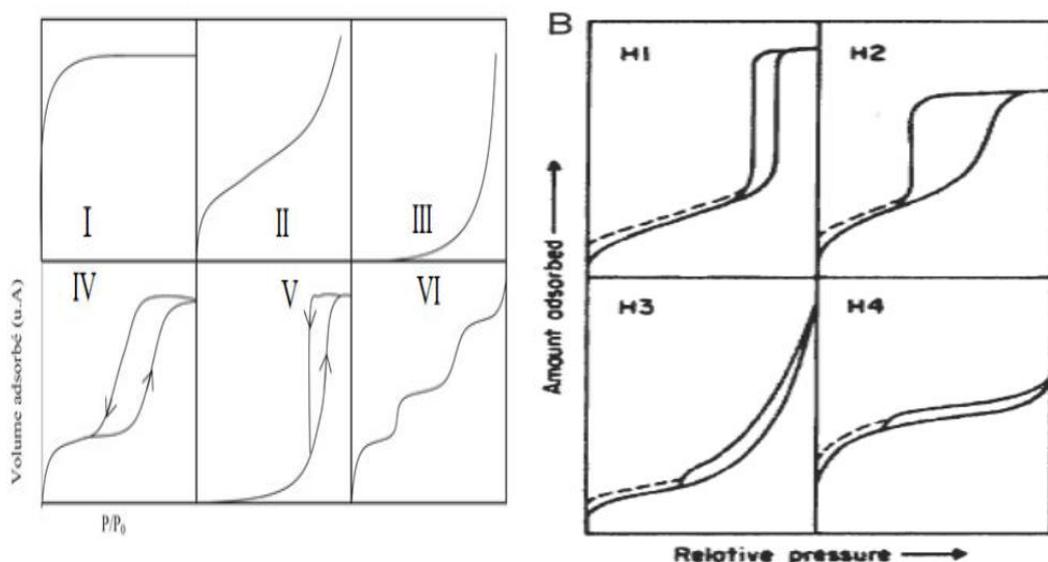
Plusieurs techniques sont utilisées pour analyser les différents produits.

#### II.2.1 Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET):

L'adsorption-désorption d'azote à 77K est une technique plus importante et plus utile pour caractériser les matériaux mésoporeux, permet de déterminer la **surface spécifique** ( $m^2/g$ ), le **volume poreux** ( $cm^3/g$ ) et la **taille des pores**.

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis obtenus nous informent sur la nature et la forme de la porosité. Selon la classification de l'IUPAC [3], il existe 6 types d'isothermes de physisorption et 4 boucles d'hystérésis, tels que l'isotherme de **type I** correspond à des matériaux microporeux  $<2nm$ , cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli. Les isothermes de **types II et III** correspondent aux matériaux macroporeux ou des solides non poreux  $>50nm$ , ces isothermes sont **très rares**. Les isothermes de **type IV et V** correspondent à des matériaux mésoporeux  $2nm < <50nm$ . Généralement on observe une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption, ce qui implique que la désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible.

Il existe aussi quatre boucles d'hystérésis correspondent aux différentes formes de pores ; la boucle H1 est obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. La boucle de type H2 est obtenue dans le cas de la porosité intragranulaire. Les boucles de types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.



**Figure II.3 :** la classification de l'IUPAC de différents isothermes d'adsorption et les différentes boucles d'hystérésis [3]

La surface spécifique d'un matériau est déterminée par la théorie développée en 1938 par Brauauer, Emmett et Teller « BET » [4]. Cette méthode est fiable que pour des pressions Relatives  $0,02 < P/P_0 < 0,03$  (domaine de la formation des monocouches).

L'équation de linéarisation pour déterminer la surface spécifique :

$$P / [V(P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

**Avec : P :** Pression d'équilibre.

**P<sub>0</sub> :** Pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de la mesure.

**V :** Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

**V<sub>m</sub> :** Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant

**C :** Constante liée aux chaleurs d'adsorption (Q<sub>ads</sub>) et de liquéfaction (Q<sub>liq</sub>) de l'adsorbant.

On peut calculer la surface avec la formule suivante :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

Avec : **m :** masse du solide analysée(g)

**A :** aire occupée par une molécule d'adsorbant (16,2 Å<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub>).

**N :** nombre d'Avogadro = 6,023 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>.

**V<sub>M</sub> :** volume molaire 22414 cm<sup>3</sup>/mol.

Nous avons réalisées Toutes les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> présentées à l'aide d'un appareil de type NOVA 1000<sup>e</sup> à la température de l'azote liquide. Avant l'analyse nous avons effectués un traitement de dégazage sous vide à 250°C pendant une nuit pour éliminer toutes traces d'humidité ou de composés pouvant bloquer les pores des matériaux.

### **II.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)[5]:**

La spectroscopie infra rouge est une méthode très utilisée en catalyse pour des analyses qualitatives. Elle permet l'identification d'un groupement fonctionnel ou de structure avec d'autres méthodes spectrales. Le domaine infra rouge est compris entre **200- 4000cm<sup>-1</sup>** correspond au domaine des états d'énergies vibrationnels et rotationnels des molécules.

La méthode spectroscopie infrarouge est basée sur l'irradiation d'un échantillon par des rayonnements infrarouges dans lequel l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. La spectroscopie est utilisée pour détecter la présence des fonctions chimiques. Aussi c'est une méthode complémentaire de la **Resonance Magnétique Nucleaire (RMN)**. Les avantages de cette méthode sont la rapidité d'acquisition des donnés.

Les matériaux préparés sont analysés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier disponible au niveau de notre laboratoire modèle de type Perkin Elmer, et ils sont enregistrés entre **4000-200 cm<sup>-1</sup>**.



**Figure II.4 :** Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

### II.2.3. Analyse par Absorption Atomique[5]:

L'absorption atomique de flamme est une méthode puissante et très utilisable pour l'analyse quantitative des échantillons. Cette méthode est tolérée de doser les métaux en solution. Le principe de la spectroscopie d'absorption atomique est que les atomes peuvent absorber la lumière à une longueur d'onde spécifique et bien déterminer. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques ne peut être réalisée qu'à partir d'un échantillon gazeux, dans lequel les différents atomes sont nettement séparés. Pour cela, l'échantillon liquide est amené vers un brûleur où un nébuliseur le convertit en un aérosol. Les atomes libres de l'aérosol ne vont absorber des photons incidents si ces photons ont une fréquence capable de faire passer l'atome de son état d'énergie fondamentale ( $E_0$ ) à un état excité ( $E_1$ ) comme l'indique l'équation :

$$E_1 - E_0 = h \nu$$

Avec  $h$  est la constante de Planck.

La quantité de lumière absorbée augmente avec l'augmentation du nombre des atomes dans le trajet de son faisceau. L'absorption de la lumière appelée "absorbance"  $A$  est liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l c$$

Avec  $\epsilon$  : le coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes,

$l$  : la longueur de trajet lumineux,

$c$  : la concentration des atomes absorbants dans la flamme,

$I_0$  : intensité initiale,

$I$  : intensité finale.

Les lampes à cathode comportent une anode et cathode en forme de cavité cylindrique contenant l'élément dont on veut obtenir le spectre d'émission. On utilise le spectre d'émission de l'élément à doser, puisqu'un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre. Quant à la cellule d'absorption composée d'un nébuliseur et d'un brûleur, l'échantillon en solution est aspiré à travers d'un capillaire par le nébuliseur, pulvérisé en

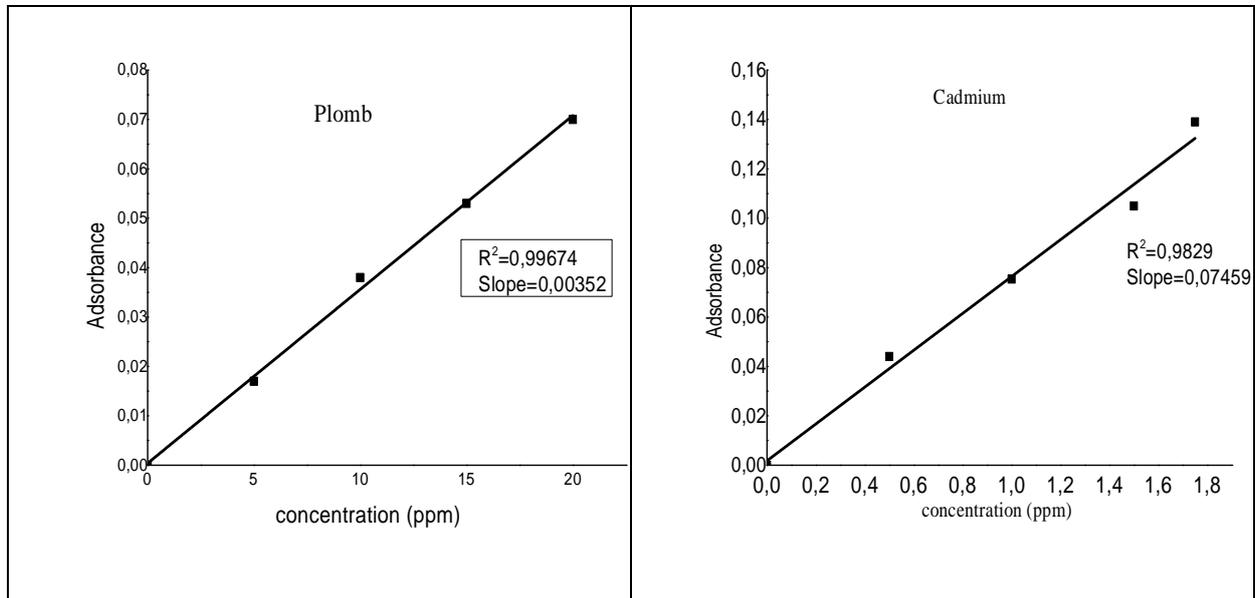
## Chapitre II : Partie expérimentale

un aérosol constitué de fines gouttelettes. L'aérosol formé est ensuite conduit, après mélange avec le gaz comburant (air), jusqu'à la flamme du brûleur.

Le spectromètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300 est utilisé pour la réalisation des mesures en utilisant une lampe à cathode creuse et un courant d'exploitation de 5-50 mA. Nous avons effectué des étalonnages pour chaque métal avant l'analyse.



**Figure II.5** : la spectromètre d'absorption atomique



**Figure II.6** : Courbes d'étalonnage des ions Pb (II) et Cd(II).

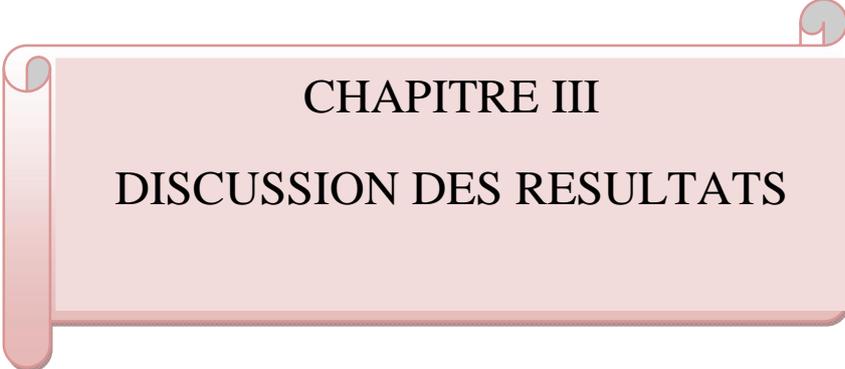
**Tableau II.2** : Paramètres de mesure d'absorption atomique des ions métalliques.

<b>Ion métallique</b>	<b>Maximum de linéarité (ppm)</b>	<b>Slit (Sensibilité) (nm)</b>	<b>Longueur d'onde (nm)</b>	<b>S.S. « I » (ppm)</b>	<b>S.S. « II » (ppm)</b>	<b>S.S. « III » (ppm)</b>	<b>S.S. « IV » (ppm)</b>
<b>Pb</b>	<b>20</b>	<b>0.2</b>	<b>405.8</b>	<b>0.5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>Cd</b>	<b>2.0</b>	<b>0.2</b>	<b>326.1</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>2.0</b>

SS : solutions standards.

### Référence :

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *science* 279 (1998) 548-552.
- [2] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 2749-2754.
- [3] A.F. Cronstedt, Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, 1756.
- [4] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical society* 62 (1940) 1723-1732.
- [5] R. BOURI, Thèse de Doctorat du Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen(2016).



**CHAPITRE III**  
**DISCUSSION DES RESULTATS**

## Introduction :

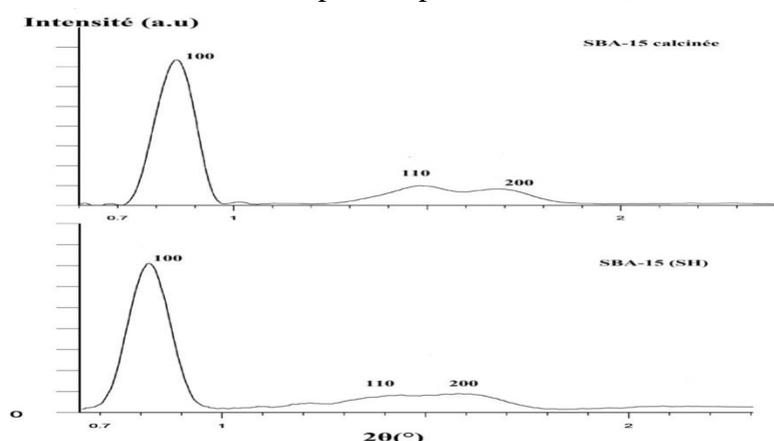
L'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux thiolés ainsi préparés a été suivie à l'aide des techniques telles que : la diffraction des rayons X, adsorption-désorption de N<sub>2</sub>, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et résonance magnétique nucléaire RMN de <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C. Dans la première partie de ce chapitre, nous exposons l'effet du rapport molaire Si/SH (=x) mis dans la synthèse des matériaux hybrides SBA-15-SH(x), de point de vue de la préservation de la méso-structure du matériau parent SBA-15, d'une part, et d'autre part, de la mise en évidence du greffage de la fonction thiole.

## III.1 Caractérisation des matériaux mésoporeux SBA-15 et SBA-15-SH(x) :

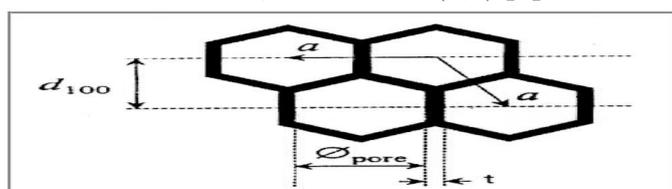
### III.1.1 Etude par diffraction des rayons X :

La figure III.1 présente les diffractogrammes du matériau mésoporeux SBA-15 et du matériau hybride SBA-15-SH(1,4). Nous remarquons que le diffractogramme de SBA-15 présente 3 pics aux petits angles, ce qui implique des distances inter-réticulaires élevées [la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ , avec :  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $d_{hkl}$  (nm) la distance inter-réticulaire,  $\lambda$  (nm) la longueur d'onde du rayonnement incident,  $n$ : l'ordre de diffraction], indexés par les indices de Miller (100), (110), (200) sur une base d'une maille hexagonale [1].

La comparaison entre ces deux diffractogrammes montre que le matériau thiolé a une structure identique à celle du matériau mésoporeux SBA-15 ; ce qui implique qu'après fonctionnalisation, le matériau thiolé conserve la méso-structure du matériau SBA-15. Ces résultats sont en accord avec d'autres publiés par Boi et al. [2].



**Figure III.1** : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15-SH(1,4) [3].



**Figure III.2** : Relation entre le paramètre de maille ( $a$ ), le diamètre poreux ( $d_{pore}$ ) et l'épaisseur de mur ( $t$ ) pour une structure hexagonale.

**Tableau III.1** : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(1,4)

Matériaux	d100 (nm)	Paramètre de maille a (nm)
<b>SBA-15</b>	10,44	12,05
<b>SBA-15-SH(1,4)</b>	10,77	12,43

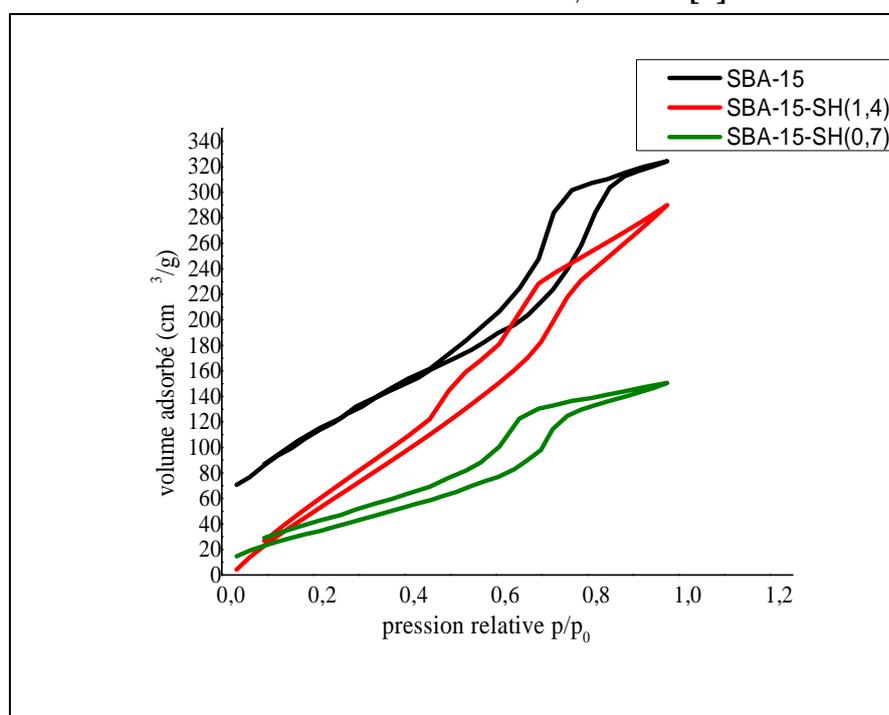
$$a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$$

D'après le tableau III.1 nous constatons qu'après la fonctionnalisation du matériau il y a une augmentation du paramètre de la maille. Cette augmentation est due à la présence de l'organosilane thiolé résiduel dans la maille qui n'a pas été complètement éliminé par extraction à l'éthanol.

### III.1.2 Etude par adsorption-désorption de N<sub>2</sub>:

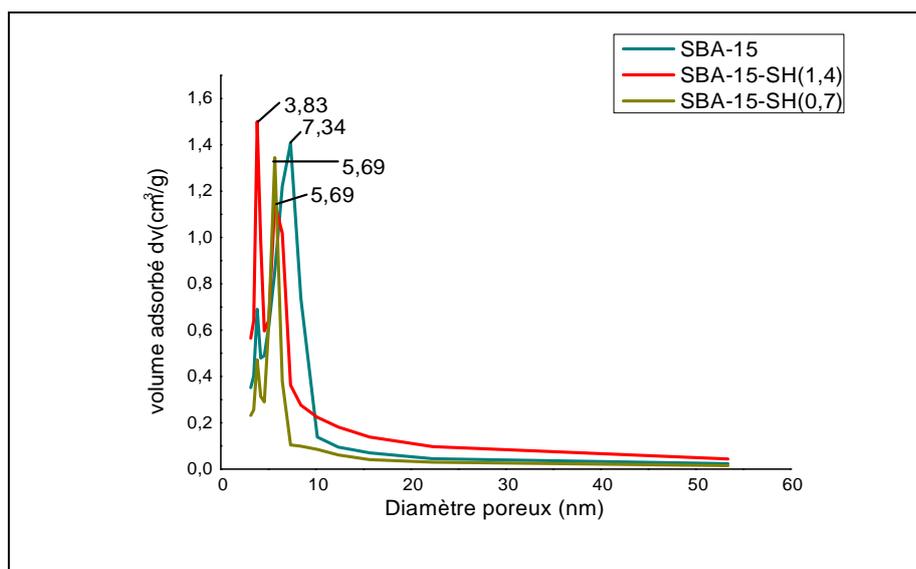
L'évolution texturale des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(x) a été suivie par adsorption-désorption d'azote à 77K. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par l'emploi de la méthode développée par Brunaur, Emmett et Teller (BET) et les distributions poreuses sont obtenues en utilisant la méthode de Barret, Jouner et Halenda BJH (désorption). Les courbes t-plot sont également présentées.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(x) présentées dans la figure III.3 sont de type IV avec une boucle d'hystérésis du type H1. Ces résultats sont en accord avec la classification de l'IUPAC [4].



**Figure III.3** : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15-SH(x).

Il est à noter que le saut de condensation capillaire pour les trois matériaux est abrupt, signifiant des tailles des pores homogènes, ce qui est clairement montré par leur distribution fine de leur taille des pores (Figure III.4).



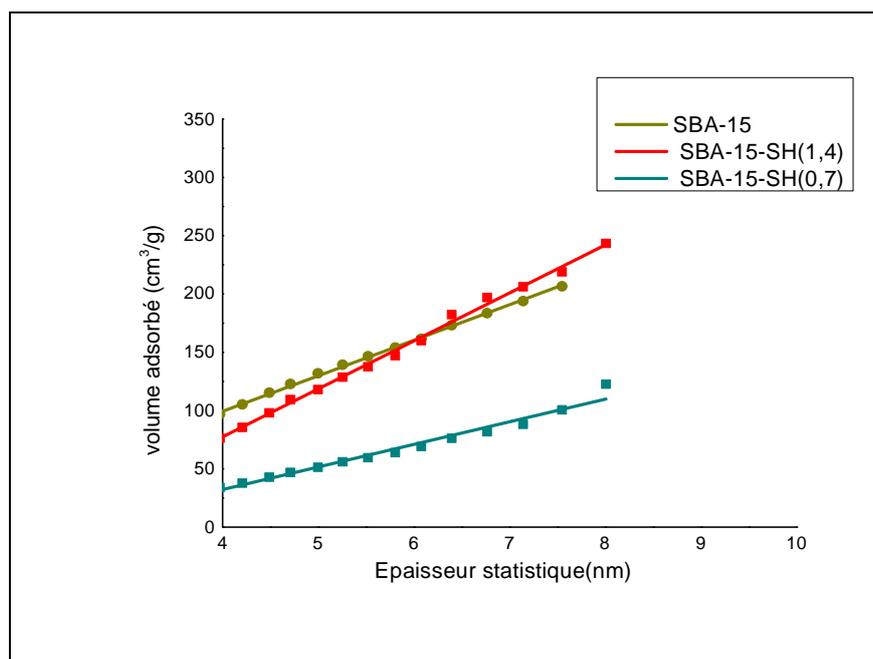
**Figure III.4** : Distribution poreuse déterminée par la méthode BJH (désorption) des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15-SH(x).

**Tableau III.2**: Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(x)

Matériaux	SBA-15	SBA-15-SH(1,4)	SBA-15-SH(0,7)
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>422</b>	<b>374</b>	<b>150</b>
<b>Volume poreux (BJH désorption) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>0.409</b>	<b>0.452</b>	<b>0.219</b>
<b>Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)</b>	<b>7.34</b>	<b>5.96</b>	<b>5.69</b>
<b>d<sub>100</sub> (nm)</b>	<b>10.44</b>	<b>10.77</b>	/
<b>Paramètre de maille a (nm)</b>	<b>12.05</b>	<b>12.43</b>	/
<b>Épaisseur du mur t (nm)</b>	<b>4.71</b>	<b>6.47</b>	/

t : épaisseur du mur ; t = a- diamètre des pores

Les résultats récapitulés dans le tableau III.2 montrent une diminution de la surface spécifique après fonctionnalisation du matériau mésoporeux SBA-15. Cette diminution devient importante quand le rapport molaire Si/SH vaut 0,7. Ces résultats sont en accords avec ceux publiés [1, 5].

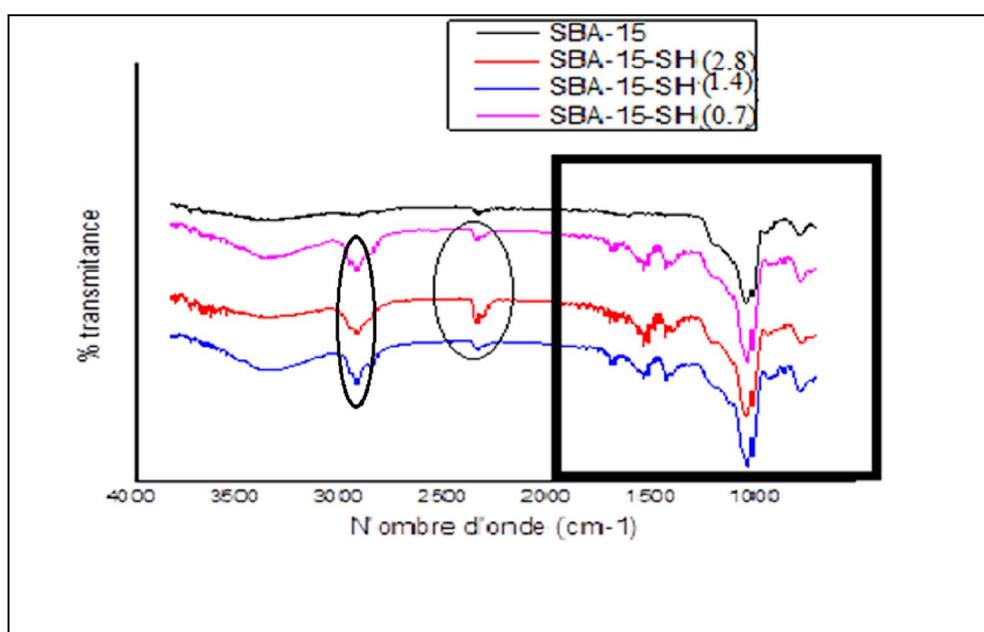


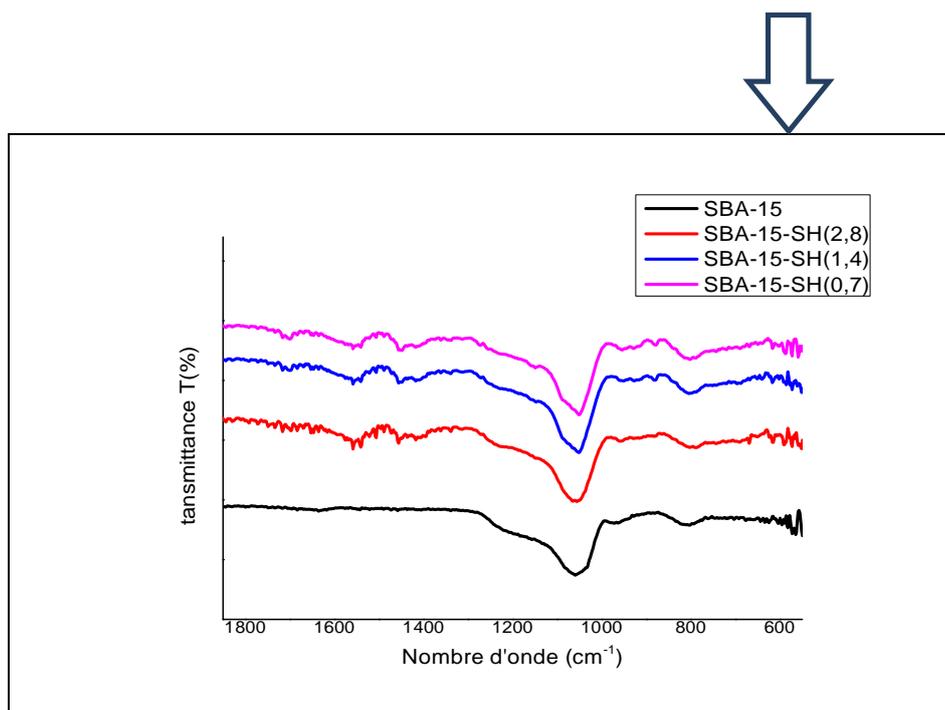
**Figure III.5:** Courbes t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15 et SBA-15-SH(x).

Les courbes de t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15 et SBA-15-SH(x) présentées dans la figure III.5 sont des droites qui ne passent pas par l'origine, ce qui explique la présence simultanée des micropores et mésopores [6, 7].

### III.1.3 Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier :

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(x) sont représentés dans la figure III.6. Le spectre de matériau mésoporeux SBA-15 présente une bande d'élongation asymétrique Si-O-Si à  $1059 \text{ cm}^{-1}$ , une bande d'élongation symétrique à  $803 \text{ cm}^{-1}$  et une bande de vibration Si-OH à  $978 \text{ cm}^{-1}$  [8].





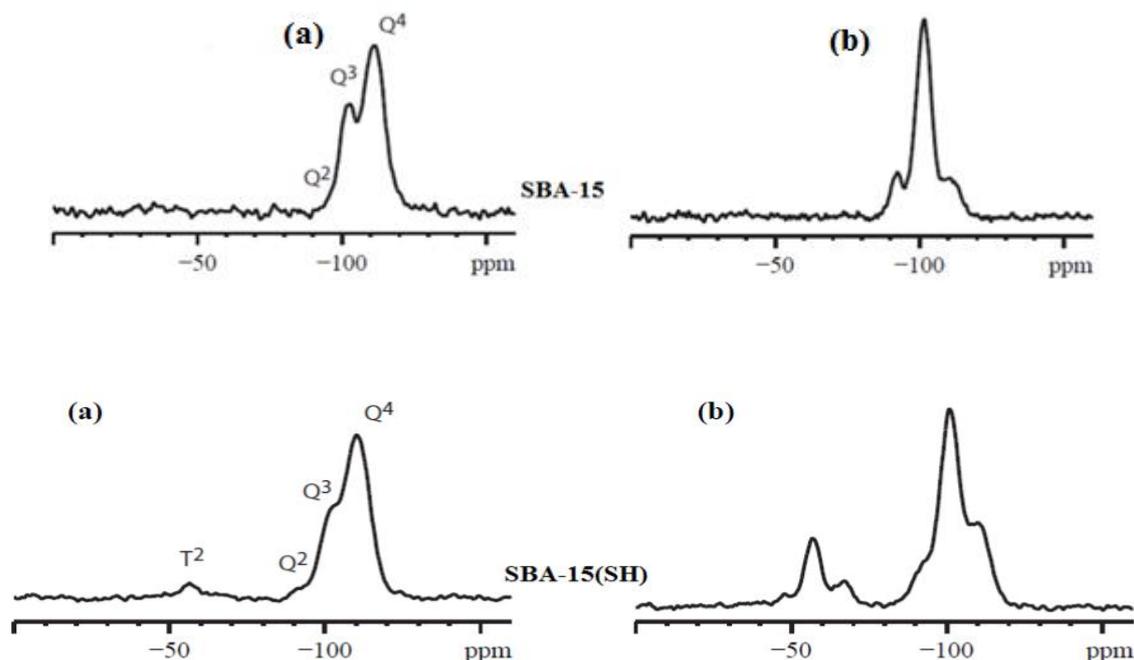
**Figure III.6:** Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(x).

Les spectres IR des matériaux mésoporeux fonctionnalisés montrent les mêmes bandes caractéristiques de SBA-15, mais nous observons une bande supplémentaire au tour de **2363 cm<sup>-1</sup>**; cette bande correspond à l'élongation **S-H**, ce qui confirme l'incorporation des groupes thiols sur la surface des matériaux mésoporeux. Outre ces bandes, le spectre montre la présence de deux bandes à 2860 et 2926 cm<sup>-1</sup> attribuées à la vibration C-H provenant du groupe propyl du Mercapto.[9].

### III.1.4. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire RMN de <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C:

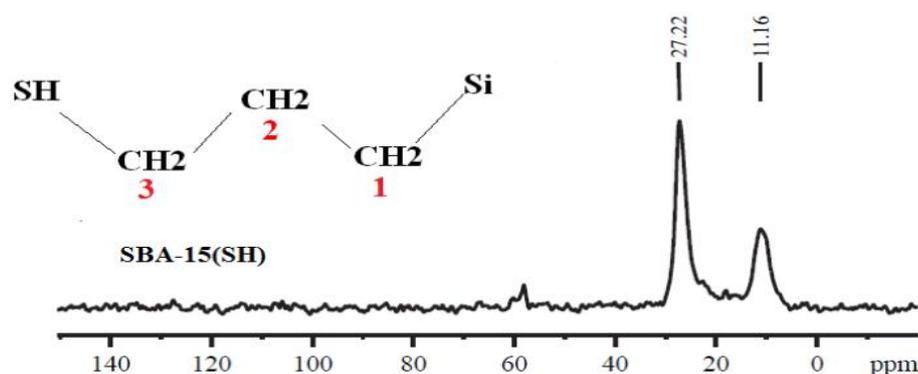
Les spectres RMN de <sup>29</sup>Si et <sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si du matériau purement silicique présentés dans la figure III.7 montrent la présence de 3 pics à **-109, -101 et -97 ppm** attribués respectivement aux silicates du réseau Si(OSi)<sub>4</sub> (**Q<sup>4</sup>**), aux silanols simples isolés et en interaction par liaison hydrogène Si(OSi)<sub>3</sub>OH (**Q<sup>3</sup>**) et aux silanols geminés Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (**Q<sup>2</sup>**).

Le spectre du matériau mésoporeux fonctionnalisé SBA-15-SH(1,4) montre la présence d'un seul pic au tour de **-60 ppm**, attribué à l'espèce **T<sup>2</sup>[R Si(OSi)<sub>3</sub>]** avec R=alkyl [10].



**Figure III.7:** Caractérisation des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(1,4)  
Par : (a) RMN  $^{29}\text{Si}$  et (b) : RMN  $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ [3].

Le spectre RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau mésoporeux fonctionnalisé SBA-15-SH(1,4) présenté dans la figure III.8 montre la présence de deux pics à **11.16 ppm** qui correspond au Carbone **C1** directement lié au Si et à **27.22 ppm** qui correspond au Carbone **C2 et C3** du groupe propyl [9, 11].



**Figure III.8:** Caractérisation par RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$  du matériau SBA-15 óSH(1,4) [3].

**Remarque :** Les diffractogrammes ainsi que les spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{13}\text{C}$  des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH(1,4) sont issus de la thèse de doctorat de Dr BOURI.R [3].

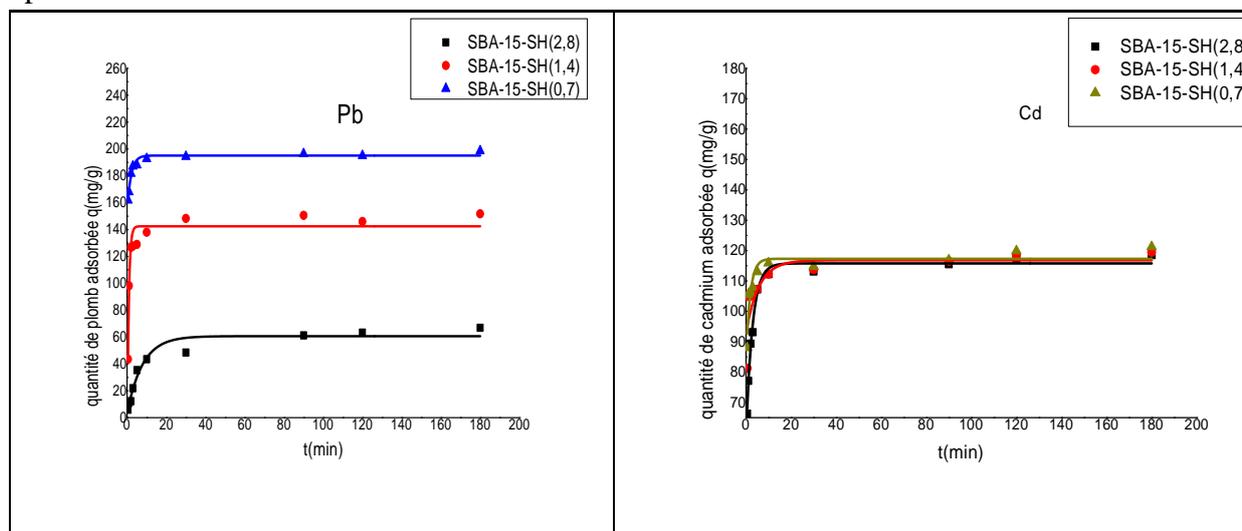
### III.2 Etudes Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux mésoporeux thiolés:

La seconde partie de ce chapitre concernera l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur le matériau mésoporeux thiolé SBA-15-SH(x) en fonction des paramètres suivants : le rapport molaire Si/SH, temps de contact, concentration initiale en métal, pH et température. Les quantités adsorbées ont été calculées à l'aide de l'équation suivante :  $q_{ads} = (C_0 - C_t) V/m$  (1)

Où :  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations initiale et finale de l'ion métallique (mg/L),  $V$  est le volume de la solution métallique et  $m$  est la masse de l'adsorbant (mg).

#### III.2.1. Effet du temps de contact :

L'étude de l'effet de temps de contact sur l'adsorption des métaux lourds Pb(II) et Cd(II) a été faite à température ambiante  $T=25^\circ\text{C}$  avec une concentration initiale en métal de 40 ppm, à pH de solution, une masse de l'adsorbant égale 5 mg durant 3h. La figure III.9 présente les résultats obtenus.



**Figure III.9:** Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Cd (II) sur SBA-15-SH(x).

Les courbes d'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur SBA-15-SH(x), présentées dans la figure III.9, montrent clairement que l'adsorption est rapide ; l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes avec un taux d'élimination des ions de plus de 90%. D'autre part, sur le même matériau, l'adsorption du plomb est toujours importante que celle de cadmium. Cependant, la capacité de rétention de cadmium, quelque soit le rapport molaire Si/SH, reste importante et interchangeable. Par contre, la capacité de retenir le plomb augmente avec la diminution du rapport molaire Si/SH. Toute fois, les rapports molaires de Si/SH mis au cours de la synthèse des matériaux thiolés restent des rapports théoriques, une analyse élémentaire de soufre pouvant nous donner le taux réel d'incorporation.

Les groupes thiols ont la capacité à se lier avec tous les métaux et plus spécifiquement avec les ions  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Ag^+$ , considérés comme des acides de Lewis doux dans laquelle des interactions spécifiques auront lieu entre les deux [12, 13].

La grande affinité du matériau thiolé vis-à-vis les ions de plomb peut être expliquée en mettant en jeu le paramètre de dureté absolu ; pour le groupe thiol, considéré comme étant une base, est égale 4,1, alors que celui de plomb est 8,5 [14]. La spécificité d'un ligand particulier vers l'ion métallique (la cible) est le résultat d'une interaction conventionnelle acide-base entre les deux (chimie de complexation).

Dans le cas de l'adsorption des ions de plomb, le matériau thiolé SBA-15-SH(0,7) possédant une surface spécifique de **150 m<sup>2</sup>/g** présente des capacités d'adsorption plus intéressantes que celles du matériau SBA-15-SH(1,4) de surface spécifique **374 m<sup>2</sup>/g**. Ce résultat prouve que les capacités d'adsorption ne sont pas corrélées à la surface spécifique, justifiant que l'adsorption de ces ions n'est pas une adsorption physique mais plutôt chimique [15].

**Tableau III.3:** Quantités adsorbées ( $q_{ads}$ ) à l'équilibre des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) par SBA-15-SH(x).

Matériaux	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Quantité adsorbée (mg/g)		pH		Temps t (min)
		Pb	Cd	Pb	Cd	
SBA-15-SH(2,8)	/	<b>57</b>	<b>113.52</b>			
SBA-15-SH(1,4)	<b>374</b>	<b>142.46</b>	<b>115.73</b>	<b>5.5</b>	<b>6.1</b>	<b>180</b>
SBA-15-SH(0,7)	<b>150</b>	<b>193.52</b>	<b>117.27</b>			

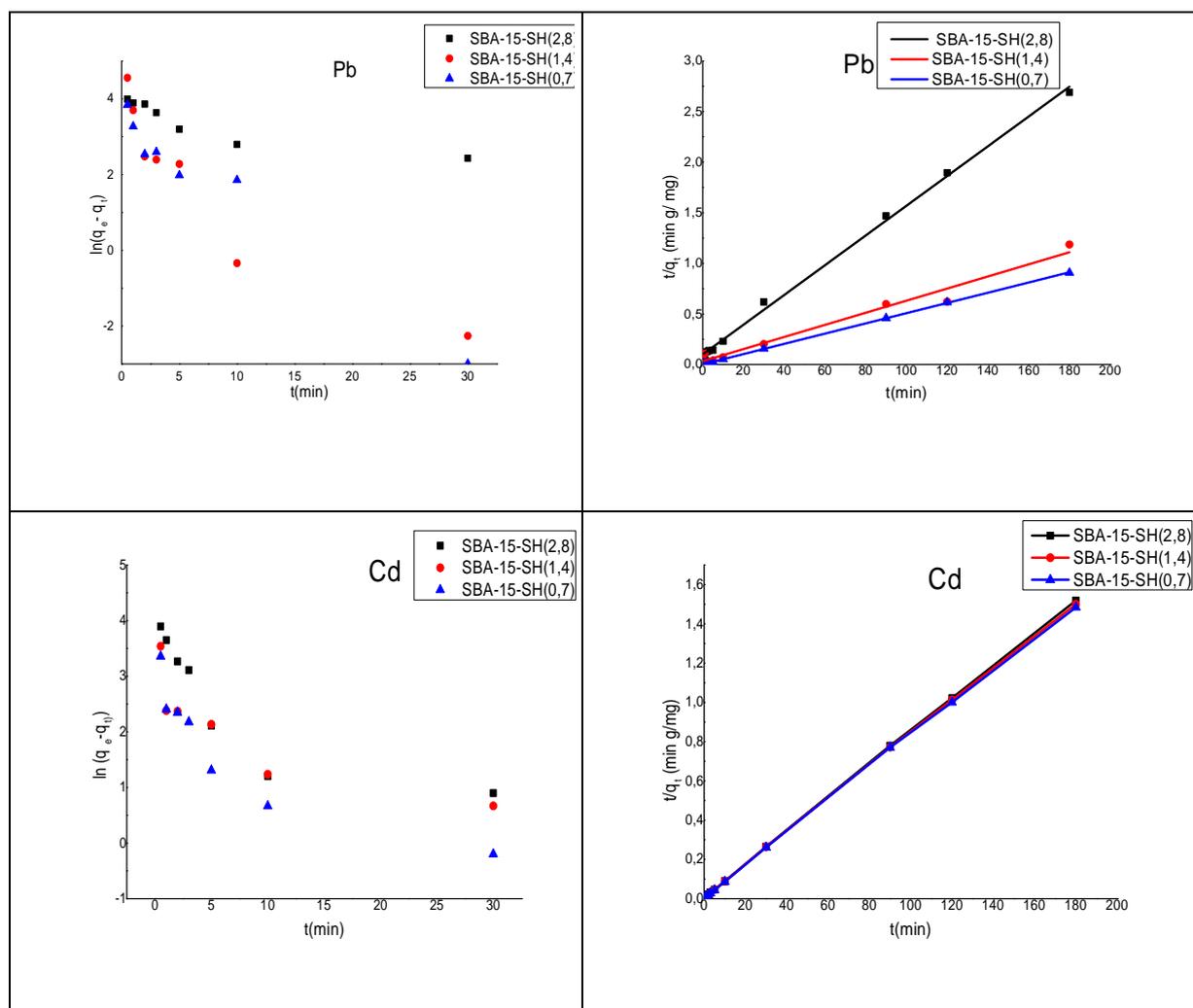
Nous avons testé dans notre étude, les modèles du pseudo-premier ordre de Lagergen (eq 2) [16] et pseudo-second ordre (eq 3) [17] exprimés par les équations suivantes :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  ;  $K_1$  et  $K_2$  sont respectivement les constantes de vitesses du pseudo-premier ordre et second ordre (min<sup>-1</sup>, min g/mg) et  $t$  est le temps (min).

Donc, nous avons tracé  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour le pseudo 1<sup>er</sup> ordre, et  $t/q_t$  en fonction du temps pour le pseudo 2<sup>nd</sup> ordre (figure III.10). Les valeurs des constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$  ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont regroupés dans le tableau III.4.



**Figure III.10 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les différents rapports du l'adsorbants selon les pseudos 1er et 2nd ordre.

**Tableau III.4.** Paramètres cinétiques selon le pseudo 2<sup>nd</sup> ordre.

Ions métalliques	adsorbants	$q_{ads_e}$ (mg/g)	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (min g/mg)	$R^2$
<b>Pb(II)</b>	<u>SBA-15-SH(2,8)</u>	68.027	68.02	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.99
	<u>SBA-15-SH(1,4)</u>	142	193.42	$4.03 \cdot 10^{-3}$	0.99
	<u>SBA-15-SH(0,7)</u>	193.52	205.76	$13.5 \cdot 10^{-3}$	0.99
<b>Cd(II)</b>	<u>SBA-15-SH(2,8)</u>	113.52	121.80	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.98
	<u>SBA-15-SH(1,4)</u>	115.75	119.2	$12.7 \cdot 10^{-3}$	0.99
	<u>SBA15-SH(0,7)</u>	117.27	120.8	$13.2 \cdot 10^{-3}$	0.99

Les résultats présentés dans le tableau III.4 montre que la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement et celle déterminée par calcul sont rapprochées ; ce qui implique le l'adsorption est bien décrite par le modèle de la cinétique du pseudo 2<sup>nd</sup> ordre et avec des bon coefficients de corrélation  $R^2$ .

## III.2.2. Effet de la concentration initiale du métal :

Dans cette étape, l'étude a été faite en faisant varier la concentration initiale des ions métalliques de 5 à 100ppm à une température ambiante ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ), à pH de solution durant 1h et une masse de l'adsorbant de 5mg. La figure III.11 présente les différentes isothermes d'adsorption des ions métalliques Pd (II) et Cd (II) et leur modalisation selon le modèle de Langmuir et de Freundlich qui sont définis par les deux expressions suivantes :

$$\text{Langmuir : } C_e/q_e = 1/bq_{max} + 1/q_m C_e \quad (4)$$

$$\text{Freundlich : } \ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (5)$$

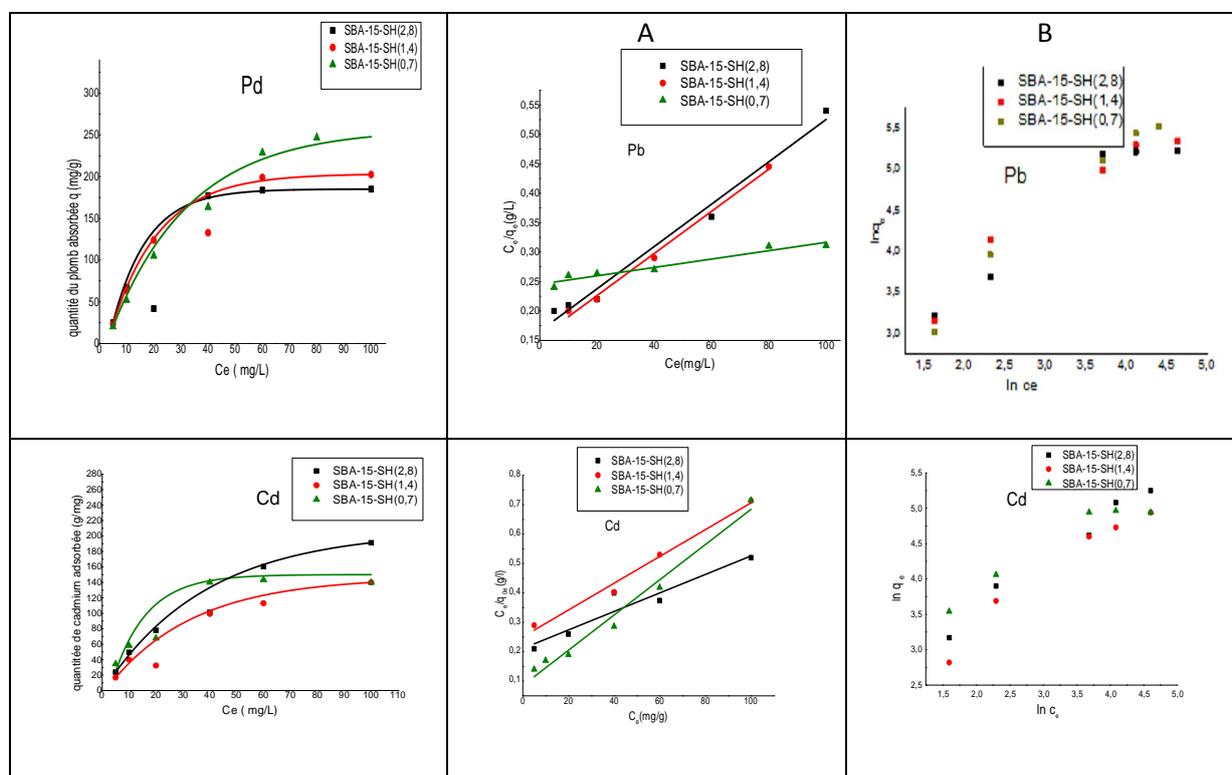
Avec:  $q_{ads}$  : la quantité adsorbée du métal (mg/g)

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l)

$b$  : Coefficient d'adsorption

$K_F$  : constante de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{l} \text{g}^{-1}$ ), avec  $n = 1/n$

$1/n$  : constante de Freundlich donne une indication sur l'intensité de l'adsorption



**Figure III.11 :** Isothermes d'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) et leurs modélisations selon Langmuir (A) et Freundlich (B).

**Tableau III.5:** Paramètres d'adsorption, selon les modèles de Langmuir, des ions métalliques Pb(II) et Cd(II).

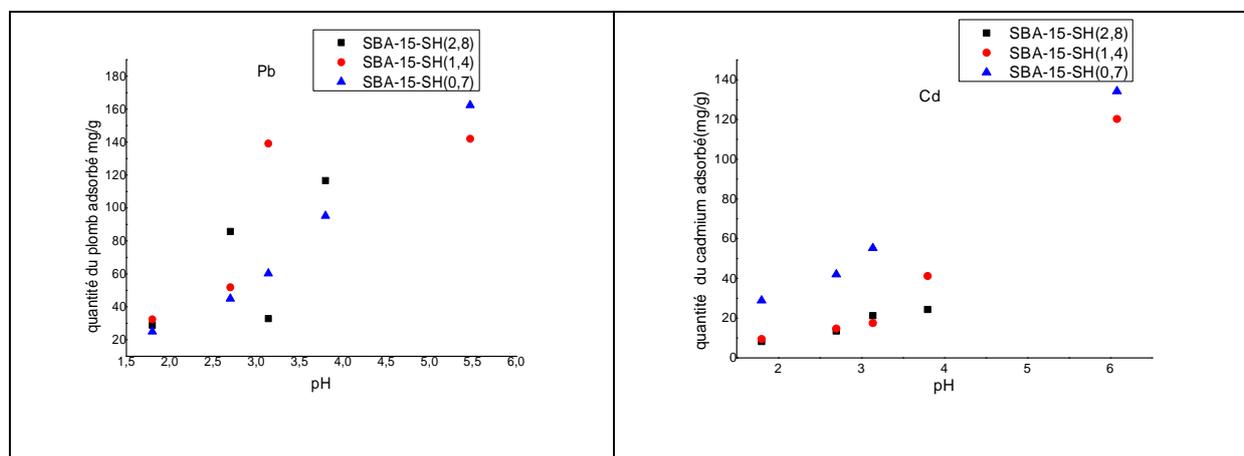
Ions métalliques	Adsorbant	$q_{ads_e}$	Paramètres de Langmuir		
			$Q_e(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	$R^2$
Pb(II)	SBA-15-SH(2,8)	172.29	263.15	0.025	0.90
	SBA-15-SH(1,4)	172.29	270.1	0.024	0.89

<b>Cd(II)</b>	<b>SBA-15-SH(2,8)</b>	190.82	289.5	0.017	0.90
	<b>SBA-15-SH(1,4)</b>	130.93	217.39	0.20	0.98
	<b>SBA-15-SH(0,7)</b>	137.05	166.90	0.07	0.97

La modélisation de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux mésoporeux thiolés selon Langmuir montre bien l'obtention des droites contrairement au modèle de Freundlich. Nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le prédominant malgré que les valeurs des quantités adsorbées trouvées et celles déterminées expérimentalement sont comparables mais l'écart reste considérable.

### III.2.3 Effet du pH :

Le pH est aussi un des paramètres les plus influençant sur l'adsorption des métaux lourds existant dans les solutions aqueuses. Pour cette raison, nous avons effectué des tests de tel sorte le pH est varié dans l'intervalle 1.8 à 6, à une température ambiante, concentration initial de métal 40 ppm pendant 1h. Le pH a été ajusté par l'ajout de la solution HCl (0.24 M).



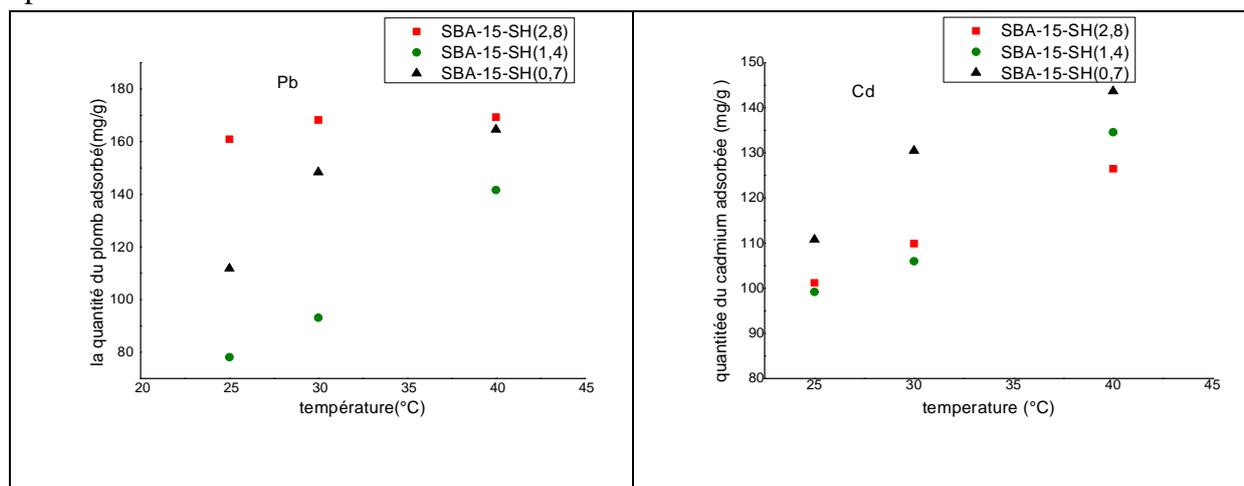
**Figure III.12 :** Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Cd (II).

La figure III.12 montre que les quantités adsorbées des ions de plomb et cadmium sont influencées par le pH. A pH très acide =1,8, nous remarquons des faibles quantités adsorbées. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions  $H_3O^+$  entrent en compétition avec les ions métalliques chargés positivement sur les sites d'adsorption [18]. Une augmentation des quantités adsorbées est remarquée quand le pH varie entre 2,7 et 4, c'est à dire quand la concentration en  $H_3O^+$  diminue. Il est à noter que cette augmentation est plus remarquable pour les ions de plomb ce qui prouve la grande affinité de ce type de matériau thiolé vers ces ions. Le pH optimal pour l'adsorption des ions de plomb et cadmium est respectivement 5.5 et 6.08.

### III.2.4 Effet de la température :

La Figure III.13 présente l'évolution de la quantité d'adsorption en fonction de température (25, 30 et 40°C) en maintenant les autres paramètres constants (Me = 40 ppm, t = 60min, pH = 5.5 (Pb(II)) et pH = 6.1 (Cd(II)) m = 5mg). Nous remarquons que la quantité

adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, ce qui prouve l'endothermicité du processus.



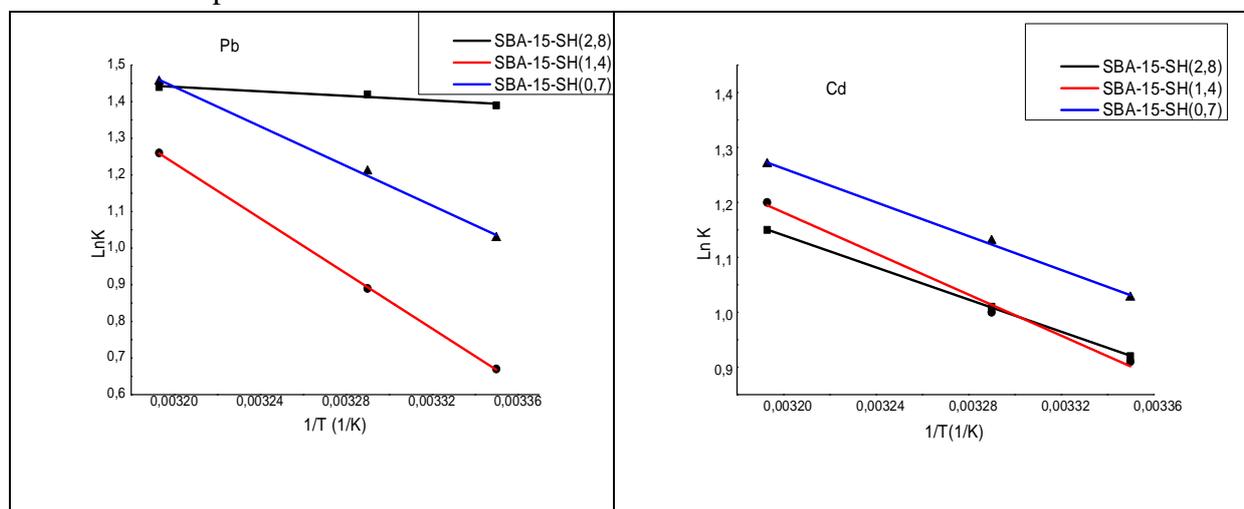
**Figure III.13 :** Effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II).

A l'aide des relations suivante :  $G^\circ = H^\circ - T S^\circ$  (6)

$$\ln K = S^\circ / R - H^\circ / RT \quad (7)$$

Avec :  $G^\circ$  : la variation d'énergie libre de Gibbs,  $R$  : constante des gaz parfaits (= 8,314 J/mole.K),  $T$  : température absolue exprimée en Kelvin,  $H^\circ$  : variation d'enthalpies,  $AS^\circ$  : entropies de la réaction,  $K$  : la constante d'équilibre.

Nous avons pu déterminer les paramètres thermodynamiques  $G^\circ$ ,  $H^\circ$  et  $S^\circ$  en traçant  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  (figure III.14). Les droites obtenues, nous a permis de tirer les valeurs de ces paramètres résumés dans le tableau III.6.



**Figure III.14 :** Adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur les différents adsorbants-Détermination des paramètres thermodynamiques.

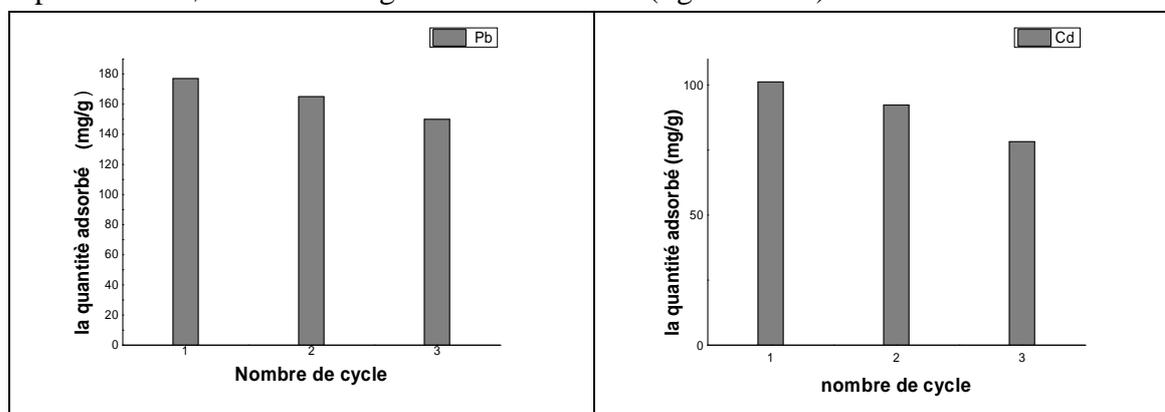
**Tableau III.6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Pb(II) et (Cd).

Adsorbants	T(K)	$G^\circ$ (kJ/mole)		$S^\circ$ (J/mole K)		$H^\circ$ (kJ/mole)	
		Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
<b>SBA-15-SH(2,8)</b>	298	-3.45	-2.26				
	303	-3.56	-2.5	20.162	48.4	2.55	12.157
	313	-3.76	-2.99				
<b>SBA-15-SH(1,4)</b>	298	-2.98	-2.78				
	303	-3.40	-3.08	83.84	59.67	22	15
	313	-4.24	-3.68				
<b>SBA-15-SH(0,7)</b>	298	-1.78	-2.54				
	303	-2.33	-2.79	110	51.40	31	12.78
	313	-3.43	-3.31				

Le tableau III.6 montre que les valeurs de  $G^\circ < 0$ , ce qui implique que l'adsorption des ions métallique Pb(II) et Cd(II) est spontanée. Nous remarquons que plus la température augmente, plus  $G^\circ$  est plus négative, ce qui implique que l'adsorption est thermodynamiquement favorisée à haute température, tenant compte des valeurs positives de  $H^\circ$ .

### III.3. Réutilisation et recyclage de l'adsorbant SBA-15-SH(1,4) :

Dans cette partie, nous avons testé la stabilité de l'adsorbant SBA-15-SH(1,4) au cours de deux cycles successifs d'adsorption/désorption. Les ions métalliques ont été désorbés par HCl (1M) pendant 2h à température ambiante. Après séchage à l'air libre, le même adsorbant est réutilisé dans l'adsorption des mêmes ions métalliques. Les résultats issus sont représentés à l'aide des histogrammes ci-dessous (figure III.15).

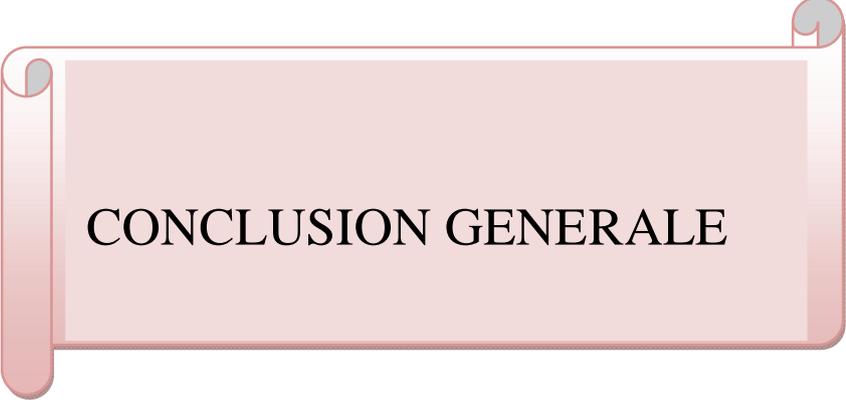


**Figure III.15 :** Réutilisation de l'adsorbant traité par HCl pour l'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II)

La figure montre que les capacités d'adsorption du matériau mésoporeux thiolé SBA-15-SH(1,4) vis-à-vis les ions Pb(II) et Cd(II) diminuent après traitement par HCl au cours de deux cycles successifs ; ceci pourrait s'expliquer par la protonation des sites d'adsorption -SH en milieu fortement acide

### Référence

- [1] J.F. D. Zhao , Q. Huo , N. Melosh ,G. H. Frederickson , B. F .Chmelka et G.D.Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [2] A.B. L. Bois, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin et F. Tessier, *Colloids. Surf A :Phys. Chem. Eng. Aspects.* 221 (2003).
- [3] R. BOURI, Thèse de doctorat de Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen(2016).
- [4] D.E. Sing, R.Haul,L.Moscou,R.Pierotti,J.Rouquerol,T, Siemieniowska, *Pure Appl.Chem.* 57, 603-619. (1985).
- [5] A. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Zhao, *Chemical Communications* (2000) 1145-1146.
- [6] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328-8335.
- [7] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New journal of Chemistry* 27 (2003) 73-79.
- [8] D. Coutinho, A.O. Acevedo, G.R. Dieckmann, K.J. Balkus, *Microporous and mesoporous materials* 54 (2002) 249-255.
- [9] C. Huang, B. Hu, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 437-444.
- [10] G. Engelhardt, H. Jancke, *Polym. Bull* 5 (1981) 577-584.
- [11] Q. Yang, J. Liu, J. Yang, L. Zhang, Z. Feng, J. Zhang, C. Li, *Microporous and mesoporous materials* 77 (2005) 257-264.
- [12] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 41-48.
- [13] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Journal of Hazardous Materials* 134 (2006) 245-256.
- [14] R.G. Parr, R.G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 7512-7516.
- [15] D.H. Lee, H. Moon, *Korean journal of chemical engineering* 18 (2001) 247-256.
- [16] S. Lagergren, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [17] Y.-S. Ho, G. McKay, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [18] R.N. V. H-Morales, Y. J. A-Silva, S. A. M-Sánchez, J. J. P. Bueno et B. Pawelec, *Mico. Meso. Mater* 160 (2012) 133.



## CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

Ce travail est divisé en deux volets :

Dans le premier volet, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux fonctionnalisés SBA-15-SH(x). Nous avons constaté que:

- ✓ Les matériaux thiolés conservent la mésostructure du matériau parent SBA-15,
- ✓ La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par les groupements thioles influe sur les propriétés texturales ; en effet la surface spécifique diminue avec la diminution du rapport molaire Si/SH,
- ✓ Le greffage de la fonction thiole est mis en évidence par la présence d'un pic supplémentaire dans les spectres IR des matériaux SBA-15-SH (x) au tour de  $2363\text{ cm}^{-1}$ ,
- ✓ La caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$  indique la présence des pics spécifiques correspondants au carbone lié directement au Si et aux carbones du groupe propyl du Mercapto.

Dans le deuxième volet, nous avons étudié l'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur des matériaux mésoporeux thiolés. Les principaux résultats issus sont :

- La cinétique de l'adsorption est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 10 min et l'adsorption de ces ions métalliques ne dépend pas la surface spécifique des adsorbants. ce qui implique que cette adsorption est une adsorption chimique.
- Les quantités adsorbées des ions Pb(II) sont supérieures à celles des ions de Cd(II), à l'exception du rapport  $x=2,8$ .
- L'adsorption des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) est décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- Le pH optimal pour l'adsorption des ions de plomb et cadmium est respectivement 5.5 et 6.1.
- la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui implique que l'adsorption est un processus endothermique, elle est favorisée à haute température,
- Le traitement du matériau thiolé SBA-15-SH(1,4) par HCl au cours de deux cycles consécutifs diminue la quantité adsorbée des ions Pb(II) et Cd(II).