



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Catalyse et Chimie Fine

Par :

Mme BOURI Rokia

Sur le thème

Élimination de Métaux Lourds sur Matériaux Mésoporeux

Soutenue publiquement le 30/06/2016 à Tlemccen devant le jury composé de :

M ^f ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemccen	Président
M ^{me} CHERIF-AOUALI Leila	Professeur	Université de Tlemccen	Directrice de thèse
M ^f BENGUEDDACH Abdelkader	Professeur	Université Es-Sénia-Oran	Examinateur
M ^{me} EL BERRICHI Fatima	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M ^f BENGUELLA Belkacem	Maitre de Conférences A	Université de Tlemccen	Examinateur

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemccen - Algérie*

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Catalyse et Chimie Fine

Par :

M^{me} BOURI Rokia

Sur le thème

Élimination de Métaux Lourds sur Matériaux Mésoporeux

Soutenue publiquement le 30 /06/2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} CHERIF-AOUALI Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^r BENGUEDDACH Abdelkader	Professeur	Université Es-Sénia-Oran	Examinateur
M ^{me} EL BERRICHI Fatima	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M ^r BENGUELLA Belkacem	Maitre de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et au laboratoire de Matériaux divisés, interfaces, réactivité, électrochimie (MADIREL) de l'Université Ex-Provence de Marseille.

Je tiens à remercier Messieurs A. CHOUKCHOU BRAHAM et R. BACHIR, Professeurs à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen respectivement ex-Directeur et Directeur actuel du laboratoire (LCSCO) de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Les différentes caractérisations effectuées dans ce travail ont été réalisées dans le laboratoire MADIREL, je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur R. DENOYEL pour son accueil au sein de ce laboratoire, sa collaboration scientifique et son aide. Dans le même cadre, je remercie Mme H. PIZZALA pour la caractérisation des matériaux par RMN du solide.

Mes sincères remerciements et reconnaissance s'adressent à mon enseignante et encadreur, Mme L. CHERIF, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir guidée le long de cette thèse, pour ses précieux conseils qu'elle m'a prodigués, son soutien moral et ses encouragements sans lesquels cette thèse ne serait pas finalisée.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur O. ABDERRAHIM, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Monsieur O. ABDERRAHIM a également consacré son précieux temps pour m'apprendre à manipuler l'absorption atomique, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier respectueusement et vivement Monsieur A. BENGUEDDACH, Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus distingués à M^{me} F. EL BERRICHI, Professeur à l'Université de Guelma et à M^r B. BENGUELLA, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je désire aussi remercier tous les membres de mon équipe et tous les membres du laboratoire LCSCO plus particulièrement M^{me} K. BENDAHOU, M^{me} Z. BAILLICHE, M^{me} S. ELKORCO, M^{elle} H. AZZI et Melle F. MOKRI. Enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, je dis MERCI.

SOMMAIRE

☀ INTRODUCTION GÉNÉRALE _____ 1

Références _____ 3

☀ CHAPITRE I : Rappels bibliographiques sur les matériaux mésoporeux nanostructurés

Partie 1 : Matériaux mésoporeux

I. Introduction _____	4
II. Synthèse des matériaux mésoporeux _____	5
II.1. Classification des surfactants _____	6
II.2. Comportement des tensioactifs dans l'eau et diagrammes de phase _____	8
II.3. Différents voies de synthèse des matériaux mésoporeux _____	11
III. Fonctionnalisation des silices mésoporeuses _____	16
III.1. Matériaux organo-siliciques _____	18
III.1.1. Matériaux composites _____	18
III.1.2. Matériaux hybrides _____	19
A. Greffage post-synthèse _____	20
B. Co-condensation ou synthèse directe _____	25
III.2. Classification des matériaux hybrides _____	29

Partie 2 : Matériaux Mésoporeux Carbonés (MMC)

I. Introduction _____	29
II. Matériaux carbonés de types CMK-n _____	30
II.1. Stratégie de synthèse par nanocasting (hard template) _____	30
II.2. Carbone mésoporeux CMK-3 _____	32
II.3. Domaines d'application des matériaux mésoporeux carbonés de type CMK-3 _____	33
Conclusion _____	34
Références _____	35

☀ CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II.1. Préparation des matériaux _____	36
II.1.1. Produits utilisés _____	36

II.1.2. Préparation des matériaux mésoporeux _____	37
A. Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 _____	37
B. Préparation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 organofonctionnalisés _____	38
C. Préparation du matériau MFI-SBA-15 _____	39
D. Préparation de CMK-3 par réplique de la SBA-15 et le MFI-SBA-15 _____	40
II.2. Techniques expérimentales _____	41
II.2.1. Diffraction des Rayons X _____	41
a- Principe _____	41
b- Analyse _____	42
II.2.2. Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET) _____	42
a- Détermination des surfaces spécifiques _____	44
b- Détermination de la répartition poreuse ou distribution de la taille des pores _____	45
c- Analyse _____	47
II.2.3. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR) _____	47
a- Principe _____	47
b- Analyse _____	47
II.2.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides _____	48
a- Principe _____	48
b- Analyse _____	49
II.2.5. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG) _____	50
a- Principe _____	50
b- Analyse _____	50
II.2.6. Analyse par Absorption Atomique _____	50
a- Principe _____	50
b- Analyse _____	51
Références _____	54

✱ **Chapitre III : Caractérisation des matériaux mésoporeux hybrides et carbonés**

III.1. Introduction _____	55
III.2. Etude par diffraction des rayons X _____	55

A. Matériau mésoporeux SBA-15 et matériaux mésoporeux hybrides SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH)	55
B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15)	57
III.3. Etude par Adsorption-désorption de N ₂	60
A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH)	60
B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15)	65
III.4. Etude par Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	69
A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH)	69
B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15)	72
III.5. Etude par RMN	73
A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH)	73
B. Matériau MFI-SBA-15	77
III.6. Etude par Analyse ATG-ATD	78
A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH)	78
B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15)	81
III. Conclusion	82
Références	83



CHAPITRE IV : Adsorption des métaux lourds sur matériaux

mésoporeux

Introduction	84
--------------	----

Partie 1 : Rappel bibliographique sur les métaux lourds et le processus de leur

élimination par adsorption

IV.1. Généralités sur les métaux lourds	84
IV.2. Élimination des métaux lourds	91
IV.2.1. Adsorption	92
IV.2.2. Types d'adsorption	92
IV.2.3. Principaux adsorbants	93
IV.2.4. Application de l'adsorption	93
IV.3.5. Facteurs influençant l'adsorption	94

Partie 2 : Étude de l'adsorption des ions métalliques : Pb(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) et Zn(II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés en système monométallique

IV.3. Introduction	94
--------------------	----

IV.4. Approche théorique de la cinétique d'adsorption _____	94
IV.5. Approche théorique d'isothermes d'adsorption _____	96
IV.6. Protocole de l'adsorption _____	98
IV.7. Résultats _____	98
<i>IV.7.1. Effet du temps de contact</i> _____	98
<i>IV.7.2. Effet de la concentration initiale du métal : Isotherme d'adsorption</i>	109
<i>IV.7.3. Effet du pH</i> _____	112
<i>IV.7.4. Effet de la dose de l'adsorbant</i> _____	115
Partie 3 : Étude thermodynamique de l'adsorption des ions métalliques : Pb(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) et Zn(II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés	
IV.8. Introduction _____	116
IV.9. Effet de la température _____	117
Partie 4: Étude de l'adsorption de certains ions métalliques en système binaire, tertiaire et multi-métallique _____	
Partie 5 : Réutilisation et recyclage des adsorbants CMK-3(SBA-15), SBA-15(SH) et SBA-15(NH) dans l'adsorption des ions métalliques : Pb(II) et Cu(II) _____	
Conclusion _____	125
Références _____	127
 CONCLUSION GÉNÉRALE _____	128

ABBREVIATIONS

P123 : (Poly oxide d'éthylène)₂₀ (Poly oxide de propylène)₇₀ (Poly oxyde d'éthylène)₂₀.

TEOS : TétraEthylOrthoSilicate.

MPTMS : MercaptoPropyl TriMéthoxySilane.

APTMS : AminoPropyl TriMéthoxySilane.

APTES : AminoPropyl TriEthoxySilane.

AEAPTMS : AminoEthylAminoPropyl TriMéthoxySilane.

CPTS : 3-ChloroPropyl TriéthoxySilane.

MTZ : 2-MercaptoThiaZoline.

MTMS : MéthylTriMéthoxySilane.

PANAM : PolyAmidoAmine.

EDTA : Ethylène Diamine Tetra Acétique.

ODTMEACl : Chlorure d'OctaDécylTriMéthylAmmonium.

CTAB : Cétyl TriMéthylAmmonium.

OTAB : Octa DécylTriMéthylAmmonium.

TMVS : TriMéthoxyVinylSilane.

AEAPDMMS : AminoEthylAminoPropylDiMéthoxyMéthylSilane.

BTPA : Bis[3-(Triméthoxysilyl)Propyl]Amine.



INTRODUCTION GÉNÉRALE

LCSCO

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution par les métaux lourds, constitue un problème environnemental et sanitaire d'ordre mondial à cause de leur toxicité élevée pour l'environnement et leurs effets nocifs sur la santé humaine même à l'état de traces. La toxicité des métaux lourds provient de leur non-dégradabilité, leur toxicité à faible concentration et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [1]. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, eau.

Plusieurs techniques telles que l'échange ionique, l'osmose inverse, la nanofiltration, la précipitation, la coagulation/coprécipitation et l'adsorption sur charbon actif et zéolithes ont été développées pour l'élimination des métaux lourds dans l'eau [2-4]. Les procédés d'adsorption sont très attractifs car très efficaces.

Depuis leur découverte au début des années 90, les silices mésoporeuses ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs à cause de leurs surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m²/g), un arrangement régulier des canaux et des tailles de pores uniformes et modulable de 2 à 30 nm [5-20] ce qui fait de ces matériaux, comparativement à la silice amorphe, des supports intéressants pour une fonctionnalisation par des ligands organiques en vue de les appliquer comme adsorbants ; la fonctionnalisation pouvant se faire suivant deux stratégies qui sont le greffage post-synthétique et la synthèse directe.

Dans le domaine de l'adsorption les carbones activés ont des applications industrielles potentielles. Il faut cependant noter que dans ces matériaux il est difficile de maîtriser la porosité finale par seulement un procédé d'activation. Les chercheurs se sont donc orientés vers le développement de nouvelles stratégies de synthèse des matériaux carbonés à porosité organisée. Le concept de nanocasting (nanomoulage) a été mis au point dans l'objectif de pouvoir contrôler dès l'étape de synthèse à la fois les propriétés structurales et texturales du carbone et d'obtenir une distribution étroite de la taille des pores. Selon ce concept le matériau mésoporeux carboné CMK-3 a été préparé par réplique du matériau mésoporeux silicaté SBA-15.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grandes parties. Dans la première partie nous avons étudié l'évolution structurale et texturale d'une part de matériaux mésoporeux hybrides en fonction de la nature de la fonction organique et d'autre part du carbone mésoporeux en fonction de l'agent structurant. Les matériaux hybrides ont été préparés par fonctionnalisation par voie post-synthétique de la SBA-15 par le 3-

Mercaptopropyl triméthoxysilane (*SBA-15 (SH)*), le 3-Aminopropyl triméthoxysilane (*SBA-15(NH)*) et l'Amino-éthylamino propyltriméthoxysilane (*SBA-15(NNH)*). Le carbone mésoporeux CMK-3 a été synthétisé par réplique de la SBA-15 et de la MFI-SBA-15 ; ce dernier matériau a été préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc (OE)₂₀(OP)₇₀(OE)₂₀ (OE : oxyde d'éthylène; OP : oxyde de propylène), en milieu acide.

La deuxième partie a concerné l'adsorption des ions des métaux lourds Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺ et Zn²⁺ sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) et sur les répliques carbonées CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15). L'adsorption a été effectuée en système monométallique, binaire, ternaire et également multi-métalliques, les métaux lourds étant généralement présents dans les rejets industriels en système multi-métalliques.

Ce travail de thèse est structuré en quatre chapitres :

Le *Chapitre 1* regroupe les données de la littérature concernant les matériaux nanostructurés mésoporeux,

Le *Chapitre 2* décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et les modes opératoires adoptés pour préparer les matériaux mésoporeux,

Le *Chapitre 3* décrit la caractérisation des matériaux mésoporeux synthétisés,

Le *Chapitre 4* concerne la mise en œuvre des matériaux mésoporeux synthétisés dans l'adsorption des métaux lourds en système monométallique, binaire, ternaire et également multi-métalliques.

Références.

- [1] : M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Turbune de l'eau.*, **561**, 1993, 3.
- [2]: Z. Ai, Y. Cheng, L. Zhang, and J. Qiu, *Environ. Sci. Technol.*, **42(18)**, 2008, 6955.
- [3]: H. Yang, W. Zhang, and R. Hu, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **38(11)**, 2010, 2143.
- [4]: K. Peng, Z. Jia, R. Zhu, and J. Zhou, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **39(10)**, 2011, 1651
- [5]: C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, **359**, 1992, 710
- [6] : A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, *Electroanalysis.*, **15 (5-6)**, 2003, 415.
- [7]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1992, 10835.
- [8]: T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1999, 988.
- [9]: Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 1147.
- [10]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Scien.*, **279**, 1998, 548.
- [11]: P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature.*, **368**, 1994, 321.
- [12]: P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 2068.
- [13]: R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem. B.*, **100**, 1996, 17718.
- [14]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition.*, **45**, 2006, 3216.
- [15]: G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature.*, **378**, 1995, 366.
- [16]: A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Scien.*, **261**, 1993, 1299.
- [17] : Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature.*, **368**, 1994, 317.
- [18]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1994, 1176.
- [19]: S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 2089.
- [20]: M. E. Davis, S. L. Burkett, *Zeolites.*, **12**, 1995, 33.



CHAPITRE I

*RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR
LES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX
NANOSTRUCTURÉS*

LCSCO

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Partie I. Matériaux Mésoporeux

I. Introduction

Les matériaux poreux sont dénommés selon leur taille de pores : d'après la classification I.U.P.A.C [1], on parlera d'un matériau microporeux lorsque le diamètre des pores Φ est inférieur de 2 nm, mésoporeux pour Φ compris entre 2 et 50 nm, et enfin macroporeux pour Φ supérieur à 50 nm. L'existence et la nature de la porosité conditionnent les domaines d'application des solides, par exemple en adsorption, tamisage ou bien catalyse [2,3].

Les zéolithes, silicoaluminates cristallisées constitue une classe de matériaux microporeux particulièrement intéressante. Les différents domaines d'applications des zéolithes sont répertoriés sur la figure I.1. L'application de ces structures microporeuses en catalyse va être limitée à la transformation des molécules ayant des diamètres cinétiques inférieurs à environ 1,5nm; avec des substrats plus encombrants les transformations chimiques vont être restreintes à cause des limitations diffusionnelles à l'intérieur des pores.

La découverte des silices mésoporeuses M41S au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à leurs surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes et plus larges [4].

L'utilisation des matériaux macroporeux comme catalyseurs ou adsorbants est relativement limitée à cause de leurs faibles surfaces et leurs larges pores non uniformes.

Dans le rappel bibliographique que nous allons présenter sur les matériaux mésoporeux , l'accent sera mis sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux purement siliciques par des ligands organiques ainsi que sur les applications potentielles des matériaux hybrides obtenus.

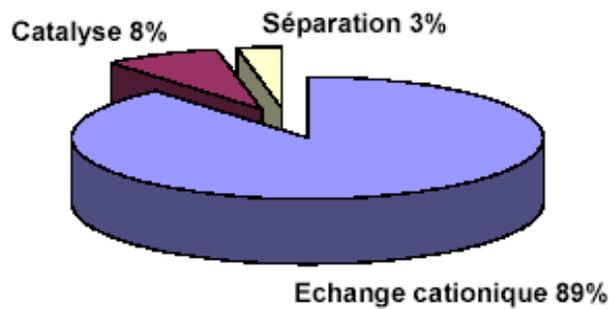


Figure I.1 : Domaines d'application des zéolithes

II. Synthèses des matériaux mésoporeux

L'auto-assemblage de molécules amphiphiles est utilisé ici pour structurer des matrices inorganiques silicatées, donnant lieu à des matériaux hybrides mésostructurés. Le caractère hybride de ces matériaux découverts en 1992 par des chercheurs de la Mobil Oil Corporation [4], repose sur leur architecture composée d'une partie organique structurante et d'une partie inorganique servant de squelette. La partie organique est constituée des tensioactifs (surfactants) qui, suite à un concours d'interactions principalement hydrophiles-hydrophobes, et selon leur concentration, peuvent former divers agrégats (micelles sphériques, cylindriques ou lamelles). Ces agrégats s'organisent eux même spatialement les uns par rapport aux autres, imposant ainsi une structure à grande échelle dans tout le matériau.

Lors de l'élaboration, les tensioactifs et un précurseur de la matrice inorganique sont placés simultanément en solution. Les précurseurs de silice conduisent par voie sol-gel à la formation d'un réseau polymérique, qui fige la structure formée par les agrégats de tensioactifs, comme le montre le schéma synoptique de la figure 1.2. 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.

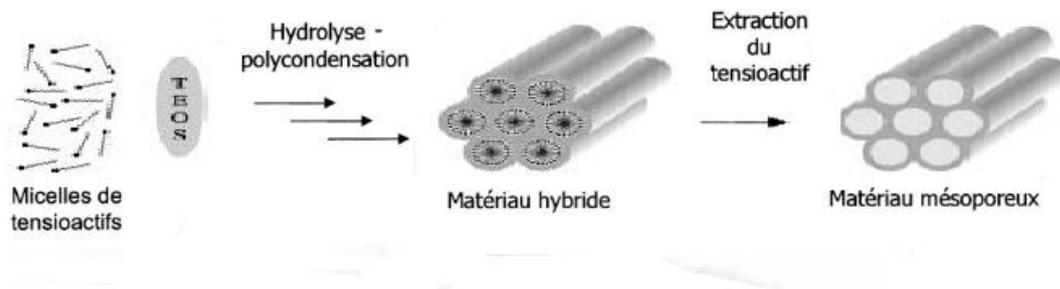


Figure 1.2. Représentation schématique de l'élaboration d'un matériau mésoporeux [5].

Les matériaux mésoporeux, du fait de la taille mésoscopique de leurs pores, présentent alors de très grandes surfaces spécifiques pouvant atteindre $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, des canaux silicatés ordonnés, des tailles de pores uniformes et centrés entre 2 et 10 nm, des parois de nature amorphe. Ces très grandes surfaces offertes sont à la base d'un grand nombre d'applications, encore élargi par la possible fonctionnalisation des pores ou des murs. Les matériaux mésoporeux connaissent depuis 1992 un intérêt toujours croissant comme en témoignent les centaines de publications annuelles concernant leur synthèse et leurs applications.

Avant d'appréhender la chimie des matériaux mésoporeux, il nous semble nécessaire de procéder dans un premier temps à un bref rappel sur les surfactants.

II.1. Classification des surfactants :

Un surfactant, abréviation provenant de SURFace ACTIVE AgeNT, est une molécule amphiphile qui comporte deux parties : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau, et une queue apolaire hydrophobe (Figure I.3)

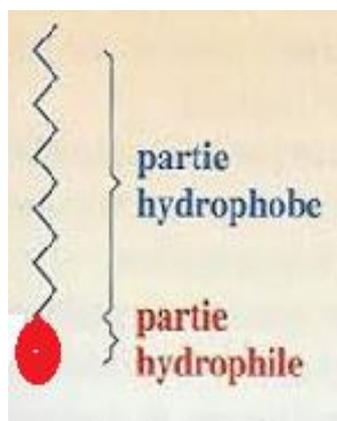


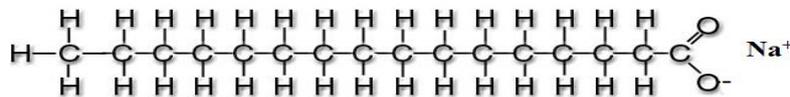
Figure I.3. Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

Les surfactants sont classés en trois catégories [6] :

- Les surfactants anioniques
- Les surfactants cationiques
- Les surfactants neutres

a) Les surfactants anioniques

Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive ; citons comme exemple le savon qui est un surfactant anionique de la structure suivante:



Actuellement, la plupart des agents anioniques sont issus des matières premières du pétrole. Parmi les surfactants anioniques on peut citer les alcanes sulfonates.

b) Les surfactants cationiques

Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires ; la partie insoluble dans l'eau de la molécule a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée ; ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire :

Exemples : le chlorure de dodécyltriméthylammonium $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+, Cl^-$, le bromure d'hexacéthyltriméthylammonium $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$.

c) Les surfactants neutres

Les surfactants neutres ont un équilibre entre les parties hydrophobe/hydrophile où il n'y a ni charge négative ni positive dans l'une ou l'autre partie de la molécule.

On peut citer comme exemple les substances polyéthoxylées : $R(OCH_2-CH_2)_nOH$, produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène ; R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydroxyde et de la chaîne polyéthoxylée . Le nonyl phénol polyéthoxylé est un exemple de surfactant neutre. On peut citer également comme exemple le tribloc copolymère $((OE)_{20}-(OP)_{70}-(OE)_{20})$, connu sous l'appellation générique de Pluronic P123 (marque déposée par BASF) et F127 $((EO)_{99}-(PO)_{70}-(EO)_{99})$, où la partie hydrophobe est l'oxyde de propylène(OP) et la partie hydrophile

l'oxyde de polyéthylène (OE). La diversité des pluronics provient de la flexibilité d'ajuster la taille de leur bras hydrophiles et de leur coeur hydrophobe. Pour la structuration des matériaux mésoporeux, ils présentent un intérêt manifeste car selon leur formulation ils conduisent à des agrégats et donc à des pores de tailles différentes. Ces polymères présentent par ailleurs l'avantage d'être de faible coût, biodégradables et d'être facilement éliminés en fin de synthèse. En effet, solubles dans l'éthanol, un simple bain permet de les évacuer de la structure.

II.2. Comportement des tensioactifs dans l'eau et diagrammes de phase

Les tensioactifs présentent en solution dans l'eau un comportement conduisant à des phases lyotropes. A très faible concentration, les molécules sont dispersées dans l'eau. Quand la concentration en molécules tensioactives augmente, on observe à partir de la Concentration Micellaire Critique (CMC) la formation de micelles sphériques qui résultent de l'auto association de molécules individuelles. On est alors en présence de deux phases distinctes dans la solution : la phase aqueuse et les micelles. Au-delà de la CMC, les micelles vont devenir de plus en plus nombreuses et s'organiser en phases ordonnées. En effet, le volume de la phase aqueuse décroît au profit de la phase micellaire. Les micelles ayant tendance à se repousser, il va s'établir un ordre de plus en plus compact au fur et à mesure que la proportion d'eau diminue. L'ordre n'est cependant pas parfait, il correspond à un état intermédiaire entre celui d'un cristal et celui d'un liquide. On appelle alors ces phases ordonnées des cristaux liquides ou des mésophases. Selon la concentration du tensioactif dans l'eau, différents agrégats se forment (micelles sphériques, cylindriques, lamelles), donnant lieu à différentes mésophases. La séquence d'observation de ces phases est généralement présentée dans le diagramme de phase du tensioactif, illustré à la figure I.4.

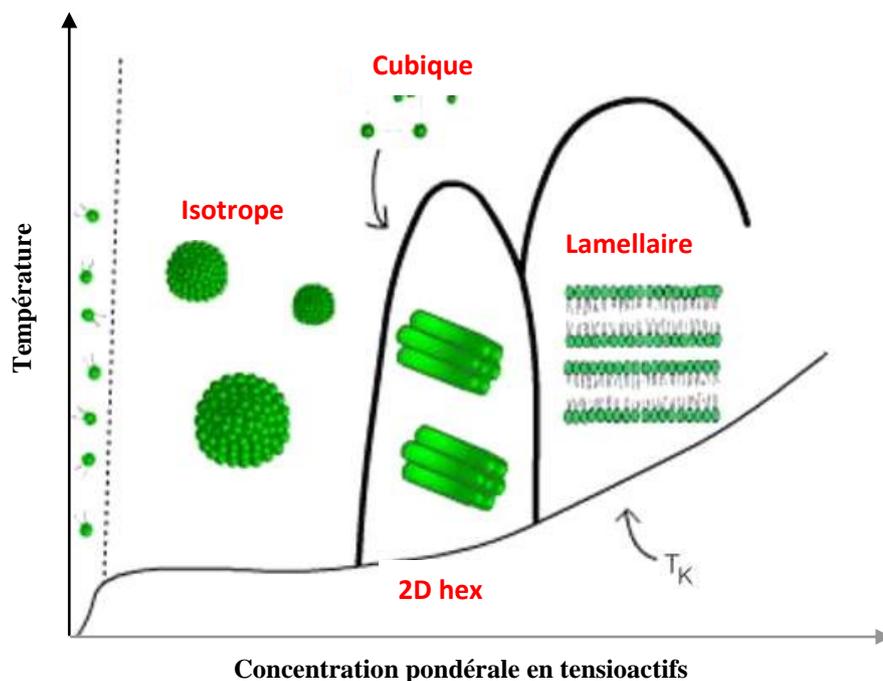


Figure I.4. Exemple de diagramme de phase caractéristique du tensioactif C₁₆TMABr dans l'eau, représenté ici en fonction de la température [7,8].

Le diagramme de phase est spécifique de chaque tensioactif, gouverné par les surfaces en interaction des parties hydrophiles et hydrophobes. En effet, chaque tensioactif selon sa formule chimique et sa géométrie (voire Figure I.5), pourra donner lieu à des agrégats de différentes tailles donnant lieu à diverses mésophases selon leur concentration.

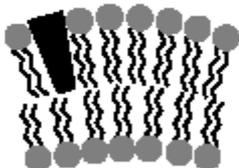
<u>Géométrie de la molécule</u>	<u>Structure formée</u>	<u>Nature de la molécule</u>
<p>Cône</p> 	<p>Micelle sphérique</p> 	<p>Amphiphiles possédant une grosse tête hydrophile et une seule chaîne aliphatique</p>
<p>Cône tronqué</p> 	<p>Bicouche flexible Vésicule</p> 	<p>Amphiphiles possédant une grosse tête hydrophile et deux chaînes aliphatiques Lipides en phase fluide</p>
<p>Cylindre</p> 	<p>Bicouche plane</p> 	<p>Amphiphiles possédant une petite tête hydrophile et deux chaînes aliphatiques Lipides en phase solide</p>

Figure I.5. Quelques structures que peuvent former les molécules amphiphiles en fonction de leur géométrie [9].

Divers paramètres thermodynamiques sont étudiés pour déterminer et comparer les diagrammes de phases des tensioactifs. On illustrera entre autre le paramètre d'agrégation ou de packing et la balance hydrophile lipophile HLB (Hydrophilic to Lipophilic Balance).

Le paramètre de packing ou d'agrégation est couramment utilisé pour prédire la phase formée, en fonction du type de tensioactif et de sa concentration en solution [10]. Ce paramètre généralement noté g est défini par la relation :

$$g = V_H/a_0l_c$$

où V_H est le volume de la partie hydrophobe, a_0 l'aire occupée par la partie hydrophile et l_c la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour un tensioactif donné dont la concentration augmente en solution, la valeur de g augmente avec le rayon de courbure des agrégats formés, donnant lieu aux différentes phases reportées dans le tableau I.1 [11,12].

Tableau I.1. Mésophases formées en fonction de la valeur de g .

g	Agrégats	Mésophases
1/3	Micelles sphériques	Cubiques ($Pm3n$, $Im3m$, ou $Fm3m$) ou 3D Hexagonale ($P63/mmc$)
1/2	Micelles cylindriques	2D Hexagonale ($p6m$)
1/3 – 1/2		Cubiques tubulaires ($Pm3n$, $Ia3d$ ou $Im3m$)
1	Lamelles	Lamellaires
> 1	-	Inverses

Une corrélation empirique a pu être établie entre la variation de ce paramètre et la mésostructure finale dans la synthèse des matériaux mésoporeux [13].

Le contre cation est un paramètre dont l'effet est non négligeable dans la formation des mésophases, Sapulveda et al. [14] montrent clairement l'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA^+X^-$ (avec $X^- = OH^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et CO_3^{2-}), la force relative de la liaison électrostatique de X^- avec l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et serait beaucoup plus faible avec OH^- . Autrement dit, la paire d'ion $C_{16}TMA^+Br^-$ sera plus intimement liée que $C_{16}TMA^+Cl^-$. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables.

Il est possible de synthétiser des mésophases surfactant/espèces inorganiques avec des quantités de tensioactifs bien inférieures à celles qu'il faudrait engager dans un simple système mixte surfactant/eau. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un mécanisme coopératif par lequel ce sont les interactions espèces inorganiques/molécules de tensioactif qui vont générer la mésophase (hexagonale, cubique ou lamellaire) et non pas le surfactant lui-même.

II.3. Différentes voies de synthèse des matériaux mésoporeux :

Des matériaux possédant des dénominations différentes selon la voie de synthèse, le tensioactif mis en œuvre ou la structure tridimensionnelle finale, ont vu le jour.

Ainsi, il est possible de distinguer les matériaux de la famille M41S [4,15], FSM [16], SBA [11,17], HMS [18,19], KIT [20]. Différents mécanismes de formation ont été proposés. Il est

difficile de les comparer, principalement du fait de nombreuses variables de synthèse. Les divergences principales concernent la polymérisation du précurseur inorganique, les interactions avec les molécules du surfactant ainsi que la nature et la structure des assemblages hybrides surfactant-source inorganique.

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company [4,15] (Figure I.6).

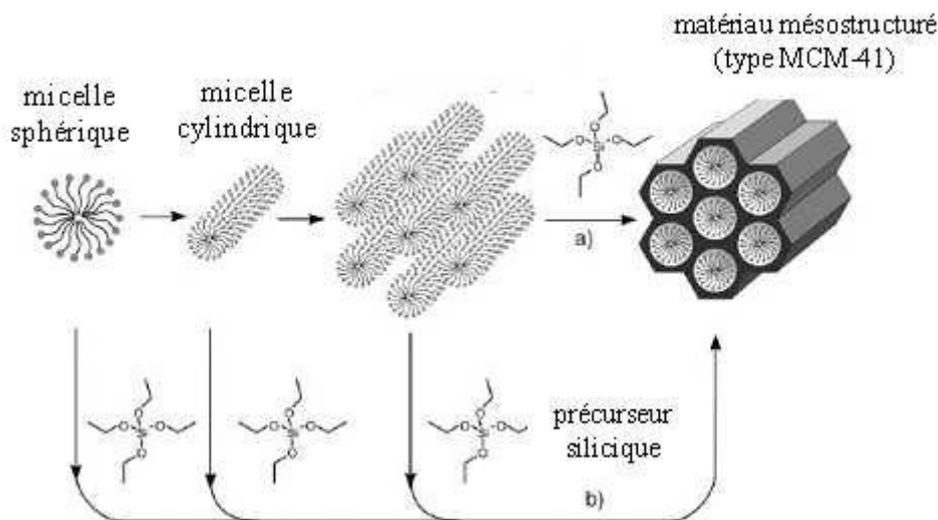


Figure I.6. Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) TLCT et b) auto-assemblage [21].

Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaire critique cmc). Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques [22] (Figure I.8a). Le deuxième mécanisme décrit une autoassociation des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires [11,23-25] (Figure I.6b).

Davis et collaborateurs [26] ont pour leur part mis en évidence par RMN ^{14}N l'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps,

puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles (Figure I.7). Sous l'effet de la température, les micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant progressivement à une structure de cristal liquide, hexagonale par exemple. Les structures obtenues sont de ce fait plus stables pour des temps et des températures de synthèse élevés.

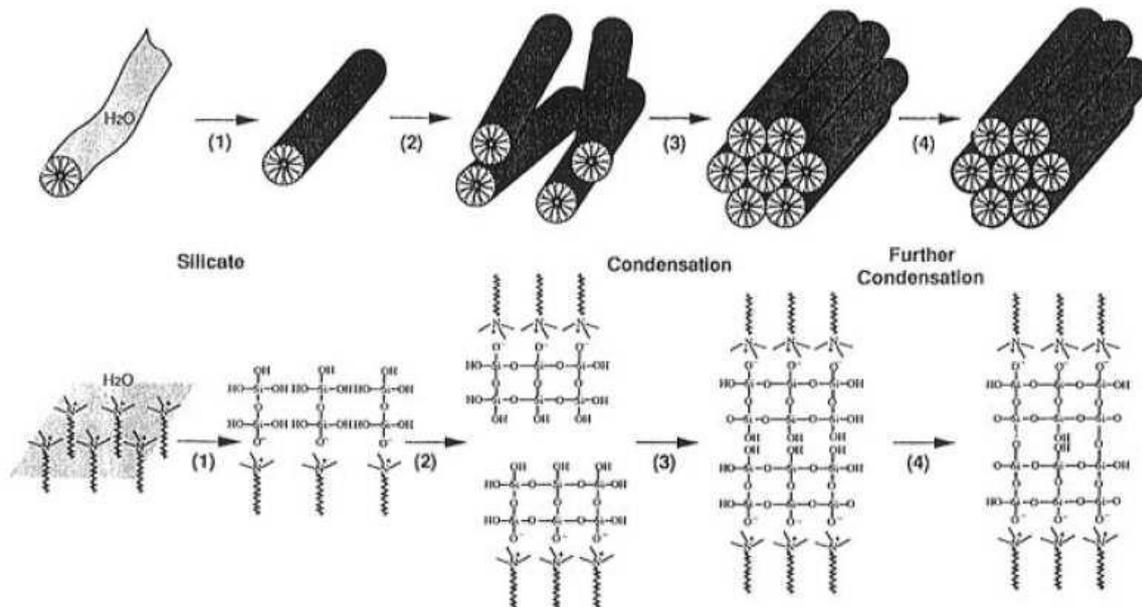


Figure I.7. Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis *et al.* [26].

Le groupe de Stucky [24] a élaboré un mécanisme d'autoassociation des précurseurs de silice et des molécules de tensioactif au cours duquel une phase lamellaire apparaît, puis se transforme progressivement en une phase hexagonale.

D'autres voies de synthèse ont été explorées; Huo *et al.* [24,27] et Inagaki *et al.* [28] ont étudié la formation de ces mésophases et ont observé la formation d'une phase silice-surfactant en feuillet qui avec le temps produit la structure du matériau mésoporeux MCM-41 (Figure I.8, voie 3). Davis et Burkett [29] ont proposé un mécanisme semblable (Figure I.8, voie 2) où la formation du matériau mésoporeux MCM-41 se produit par l'intermédiaire d'une structure désordonnée ou lamellaire

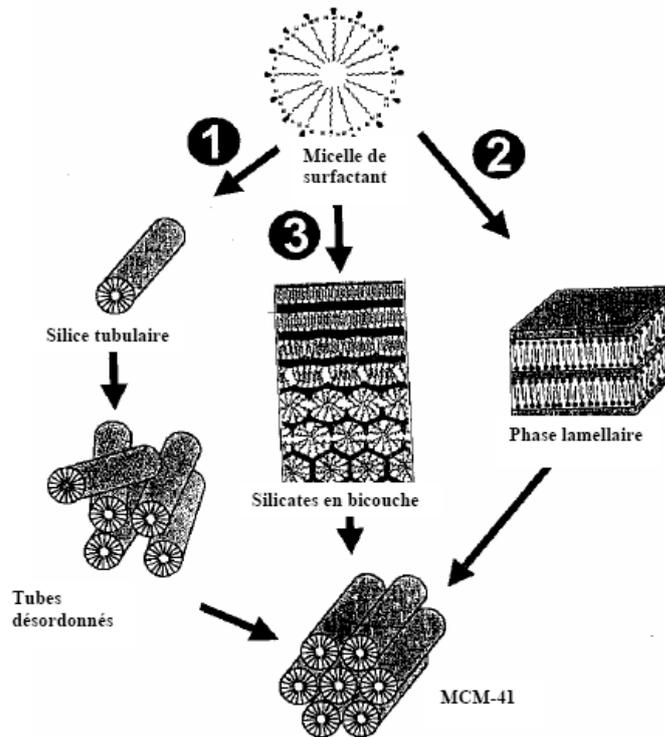


Figure I.8. Mécanismes Proposés pour la formation de la MCM-41 par :

Voie 1 : l'empilement des tubes surfactant-silicate [30].

Voie 2 : l'intermédiaire d'une phase lamellaire [29].

Voie 3 : l'intermédiaire de silicates en bicouches [24,27,28].

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, en particulier s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non. Ainsi les interactions entre le tensioactif (noté S) et les silanols de surface (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée (Figure I.9) :

- S^+I en milieu basique (M41S, MCM-48, Oxyde d'antimoine) ou S^+XI^+ en milieu acide (silice pH<2, phosphate de Zinc pH<3) dans le cas d'un tensioactif cationique.
- SI^+ en milieu acide (Oxyde de Fer, de Plomb et d'Aluminium) ou S^-M^+I en milieu basique (Oxyde de Zinc pH>12,5) dans le cas d'un tensioactif anionique, l'acidité du milieu jouant sur la nature des silanols de surface ($\equiv Si-O^-$ en milieu basique pour pH > 4 et $\equiv Si-OH_2^+$ en milieu acide pour pH < 1) [11,24,27,31,32].

Dans le cas de molécules de tensioactif neutres, on distingue les matériaux de type HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [33] et MSU (Michigan State University) [18], où le tensioactif est neutre ou non ionique, et en interaction par liaisons hydrogènes avec les

silanols de surface. Les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques et des volumes comparables à ceux des MCM-41 et MCM-48, mais une distribution de pores plus large.

Les matériaux de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous numéro 15) [17,34,35] sont obtenus en milieu acide à partir d'un co-polymère trois blocs jouant le rôle du gabarit. Dans ce cas, les interactions sont de type $(S^0H^+)(X^{T+})$. L'arrangement des pores est hexagonal 2D ($p6mm$), et les SBA-15 présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de mur de 3 à 7 nm, une taille de pore ajustable de 4 à 15 nm, ainsi qu'une grande stabilité thermique et hydrothermale.

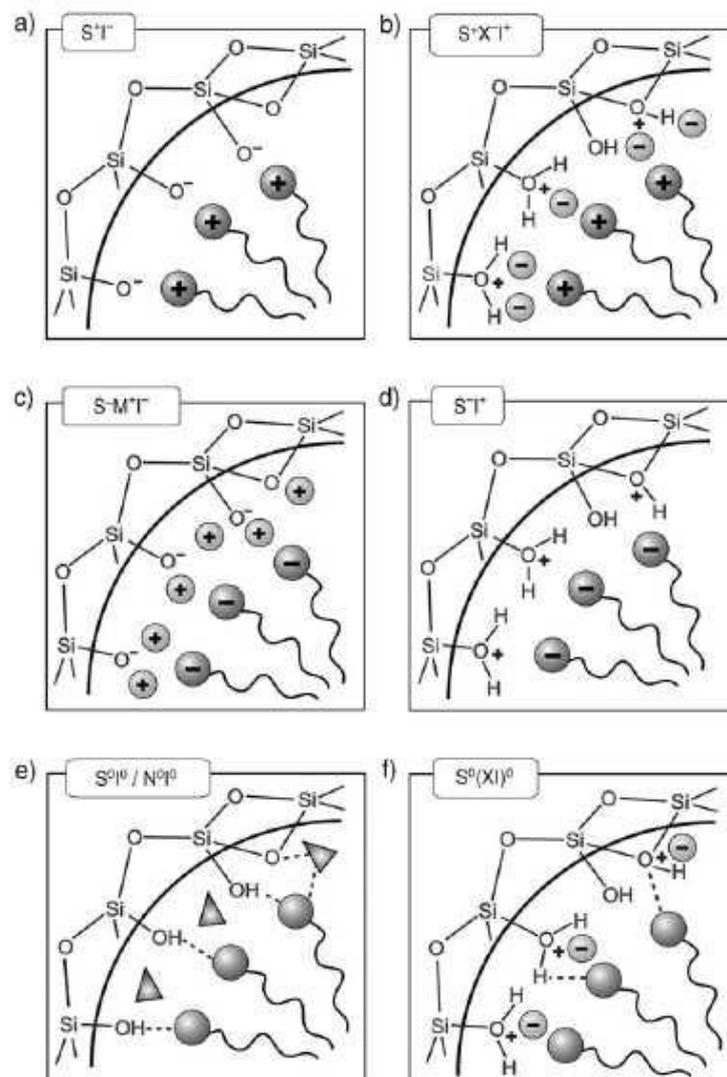


Figure I.9. Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ;

a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ;

e) neutre ou non ionique (cas des HMS et MSU) et f) neutre (cas de SBA-15) [21].

III. Fonctionnalisation des silices mésostructurées

La silice en elle-même est faiblement acide et n'est que très rarement utilisable en tant que telle pour la création de catalyseurs. Il est donc nécessaire d'ajouter des fonctions catalytiques et cela peut se faire selon deux protocoles différents. Soit via le recouvrement de la surface interne des pores par les fonctions, soit par leur incorporation à même les murs de silice.

La première méthodologie fait usage des silanols présents à la surface, puisqu'ils constituent les sites d'ancrage des futurs sites actifs ou des agents de couplage de silanes. Il est à noter que la densité de silanols à la surface des matériaux de la famille M41S est moindre que pour une silice hydroxylée classique [36]. En effet, cette dernière présente typiquement une densité de 4 à 6 Si-OH / nm², et plusieurs travaux ont estimé que la densité pour les MCM-41 et MCM-48 se situait plutôt entre 2 et 3 Si-OH / nm² [37,38]. D'autres études ont reporté que pour une silice SBA-15, prétraitée à 200°C sous vide, une valeur d'environ 1 Si-OH / nm² [39,40]. Ces données permettent de voir que les silanols ne sont donc pas forcément distribués de manière homogène sur la surface et qu'il peut exister des zones où un greffage serait rendu difficile par une densité trop faible de silanols par rapport à d'autres zones.

Rappelons que la quantité de silanols de surface est majoritairement évaluée par une réaction d'échange, suivie par diverses méthodes (Tableau I.2). Globalement, on retrouve une densité de groupements hydroxyles plus élevée pour les matériaux non poreux (5 à 10 Si-OH / nm²) que pour les matériaux poreux (1 à 3 Si-OH / nm²). Dans les deux cas, cette valeur diminue si la silice subit des traitements thermiques de température croissante. Ceci est dû à la condensation des silanols. Afin de libérer la porosité, le matériau mésoporeux subit soit un traitement thermique (calcination) à 500°C sous air statique pendant des heures, soit une extraction par l'éthanol qui rompt les interactions électrostatiques entre les silanolates de surface et les molécules de tensioactif. Le procédé de calcination, très efficace, présente cependant l'inconvénient d'une condensation des silanols de surface, et donc une diminution de la densité globale des Si-OH [47,48]. Par exemple, si on compare les méthodes de calcination et d'extraction sur une MCM-41, on obtient une densité de 2,5 Si-OH / nm², contre 3,0 Si-OH / nm² pour le solide extrait [47]. Il est possible après calcination de régénérer une partie des Si-OH de surface par un ajout d'eau [49,50]. Cette procédure s'est révélée toutefois difficile à contrôler.

Tableau I.2. Techniques d'évaluation de la quantité de groupements silanols de surface pour différents matériaux.

<i>Support</i>	<i>Techniques Utilisées</i>	<i>Si-OH / nm²</i>	<i>Références</i>
<i>Gel de silice non poreux</i>	Echange D ₂ O + suivi IR et spectrométrie de masse	4,8	[41]
<i>Gel de silice non poreux</i>	Echange D ₂ O + suivi ATG	5,6	[42]
<i>Silice Aérosil</i>	Réaction avec CH ₃ MgI + suivi par émission CH ₄	9,6	[43]
<i>Zéolithes ZSM-5</i>	Echange D ₂ O + piège par (CF ₃ CO ₂)O + suivi RMN ¹ H et ² D	1,8*	[44]
FSM-16	FTIR	3,3	[45]
Al-MCM-41		1,2	[46]

Dans cette partie de ce paragraphe, on décrira comment les matériaux mésostructurés, dans leur grande majorité à base de silice, peuvent être fonctionnalisés pour créer de nouveaux matériaux mésoporeux qui peuvent être utilisés comme catalyseurs ou comme adsorbants. Dans la littérature deux grandes stratégies de synthèse ont été décrites. La première concerne les méthodes produisant des matériaux purement inorganiques, comme l'adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition, la co-condensation avec des précurseurs de métaux, les nanoparticules supportées ainsi que les oxydes de métaux mésostructurés. La deuxième concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques, elles-mêmes divisées en méthodes donnant des matériaux 'composites' et matériaux 'hybrides'. On distingue en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques sont de nature strictement covalente (hybride) ou non (composite) [51]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être de type Van der Waals, électrostatiques, π ou encore des liaisons hydrogène. Les solides dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores sont un exemple typique de matériau composite.

III.1. Matériaux organo-siliciques

De nombreuses tentatives de recherche ont mis l'accent sur la conception et la préparation des matériaux hybrides organiques fonctionnalisés [52]. Ces matériaux ont été utilisés en catalyse [53,54], adsorption [55-60], immobilisation des enzymes [61,62], comme chimio-capturs des ions de Hg^{2+} [63] et dans le relargage contrôlé des médicaments [64,65]. Les matériaux mésoporeux sont des supports intéressants pour les groupes fonctionnels organiques en raison de leurs surfaces spécifiques très élevées, taille des pores uniformes et contrôlables, ordre bien défini et périodique de leurs pores.

Plusieurs travaux ont décrit les méthodes de fonctionnalisation de la surface des pores des solides mésoporeux de type MCM-41, SBA-15, et zircone [66-69]. Deux approches, à savoir la synthèse directe (réaction de co-condensation) et la post-synthèse (le greffage) ont été largement étudiées pour l'introduction des groupes fonctionnels dans les matériaux mésoporeux. Dans la post-synthèse, les silanes organochlorés ou organoalkoxysilanes sont greffés aux groupes hydroxyles des matériaux mésoporeux de façon covalente [70-74]. Toutefois, cette procédure conduit à de faibles taux de recouvrement et la répartition des fonctionnalités ancrées n'est pas très homogène. Dans la synthèse directe, les matériaux mésoporeux, fonctionnalisés présentent des teneurs élevées des fonctions organiques en maintenant l'homogénéité de leur surface. Cette méthode comprend une étape de co-condensation de siloxane et des précurseurs organosiloxane en présence des agents structurants choisis [75-78].

Dans cette partie, nous allons décrire ces deux approches dans laquelle les matériaux mésoporeux organofonctionnalisés hybrides sont synthétisés en décrivant très brièvement les matériaux composites.

III.1.1. Matériaux composites

Pour ce type de matériaux, le complexe peut être simplement adsorbé à la surface par des interactions ioniques ou des liaisons hydrogènes entre un ligand et la surface. On peut citer par exemple le cas du complexe de rhodium $Rh^+(COD)-[(PPh_2CH_3)_3CCH_2(C_6H_4)SO_3]$ (COD : CycloOcta-1,5-Diéne) décrit par Bianchini et al. [79], lié par le groupe SO_3^- à la surface grâce à deux liaisons hydrogènes et une liaison ionique. Autre exemple, un matériau

de type aluminosilicate Al-MCM-41 fonctionnalisé par échange ionique avec le complexe de manganèse $Mn(bpy)_2(NO_3)_2$ s'est révélé très efficace en oxydation du styrène [80].

Une autre technique employée consiste à encapsuler les espèces actives. Le concept d'encapsulation d'enzymes dans les synthèses sol-gel a ainsi pu être étendu à l'immobilisation de catalyseurs homogènes ou d'enzymes dans des matériaux mésoporeux. Par exemple, le groupe de Balkus *et al.* [81,82] a étudié l'immobilisation de molécules de trypsine ou de cytochrome c dans des solides MCM-41. Wright *et al.* [83] ont généralisé l'encapsulation de la trypsine dans les structures MCM-41, MCM-48 et SBA-15. Les meilleurs résultats ont été rapportés pour des SBA-15 préalablement fonctionnalisées avec des thiols [84], ce qui a permis de minimiser le relargage de l'enzyme. En effet, le problème principal de cette méthode est le relargage observé, c'est-à-dire la perte progressive d'espèces actives. Il apparaît donc nécessaire de renforcer les liens entre la fonction introduite et la surface, en faisant appel aux liaisons covalentes.

III.1.2. Matériaux hybrides

Le nom de "matériaux hybrides" a été évoqué dans les années 1990. La faisabilité de l'ajustement sur les textures, les structures et les compositions des hybrides était facilité par le développement de la chimie des polysilsesquioxanes pontés et cubiques [85-90]. Les années 1990 ont été très productives avec la naissance de deux sens d'orientations de la recherche en fonction de différentes stratégies acquises dans la production des matériaux hybrides. La première concerne la synthèse de matériaux mésoporeux périodiquement organisés obtenus par une co-condensation sol-gel ou synthèse directe ; tandis que la post-synthèse dans laquelle les organosilanes et les silanols sont mis en réaction, constituera la deuxième voie de synthèse. Dans le paragraphe suivant, une étude détaillée de ces deux stratégies sera donnée, et leurs multiples applications seront citées au fur et à mesure.

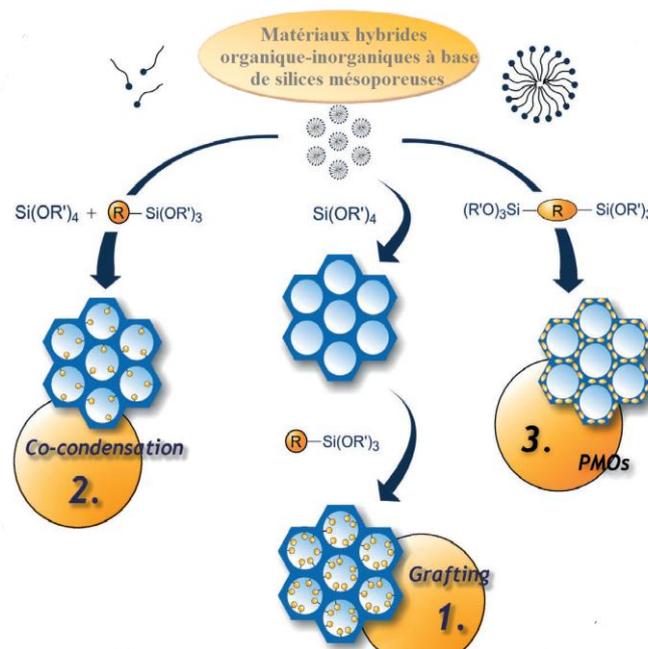


Figure I.10. Différentes stratégies de synthèse des matériaux hybrides organique-inorganiques à base de silices mésoporeuses selon F. Hoffman et al. [21].

A. Greffage post-synthèse

Ce processus implique la réaction des groupements organosilanes de type $\text{SiR}(\text{OR}')_3$ avec les silanols à la surface des murs. Il est également possible d'utiliser des chlorosilanes $\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ ou des silazanes $\text{H}_n\text{N}(\text{SiR}_3)_{2-n}$. Ce type de fonctionnalisation peut se faire avec une grande variété de groupements R (figure I.11). Dans les conditions réactionnelles généralement employées, cette méthode présente l'avantage de garder intact la mésostructure du matériau de départ. Elle s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements R occupent une partie de l'espace. Le désavantage de cette approche réside dans la possibilité que l'organosilane réagisse préférentiellement à l'entrée des pores, ralentissant la diffusion des autres molécules vers le milieu. Ceci peut entraîner une distribution inhomogène des fonctions et dans les cas extrêmes où la fonction est très encombrante, à un blocage des pores.

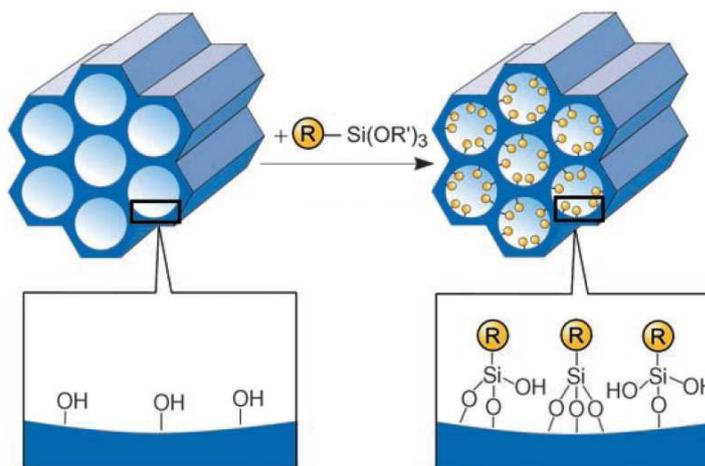


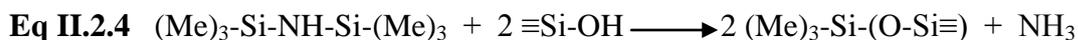
Figure I.11. Greffage post-synthétique de fonctions organo-siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement $(R'O)_3SiR$ (R et R' sont des fonctions organiques), d'après F. Hoffman et al. [21].

Les réactions types peuvent être décrites via les équations suivantes :

- réaction d'ancrage d'un organosilane $SiR(OEt)_3$ (triéthoxysilane dans ce cas) :



- réaction d'ancrage d'un silazane $HN(SiMe_3)_2$ (hexaméthylsilazane) :



Le greffage de molécules simples peut aussi servir à créer une première modification de la surface et constituer un point de départ pour l'introduction de fonctions plus élaborées. C'est le cas par exemple pour une silice MCM-41 supportant un complexe de palladium(II), synthétisé via l'addition de dichlorobis(benzonitrile)palladium(II) sur une structure préalablement traitée avec le 3-aminopropyltriméthoxysilane.; le matériau résultant est actif dans la réduction de nitroaromatiques et dans d'hydrodésalogenation du bromonaphtalène [91,92]. Ce protocole par échange de ligands a aussi été employé pour greffer des complexes de ruthénium de type $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ sur des silices modifiées avec la même amine [93]. Pour l'hydrogénation de plusieurs oléfines, même encombrées, le catalyseur solide a montré

de meilleures performances que son analogue homogène. Notons aussi qu'une silice mésoporeuse modifiée avec des fonctions propyldiphénylphosphines permet de greffer simplement le complexe de rhodium $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Ce matériau a pu être utilisé jusqu'à 15 fois pour l'hydrogénation du cyclohexène [94].

Nous citons également un travail portant sur l'étude de la distribution de fonctions aminopropyl sur une silice MCM-41 et son influence sur des réactions classiques de formation de liaisons carbone – carbone par condensation aldolique, entre le nitrométhane et le benzaldéhyde pour donner le nitrostyrène, et addition de Michael [95], qui consiste en l'addition du nitrométhane avec la 2-cyclohexène-1-one pour produire la 3-nitromethylcyclohexanone. En effet, Macquarrie et al. [95] ont constaté que les catalyseurs préparés par la voie sol-gel sont moins actifs que ceux préparés per voie post-synthétique (greffage). La variation des propriétés spécifiques telles que : surface spécifique, volume poreux et distribution des tailles des pores ont un effet significatif sur leurs activités catalytiques, car cette variation agit sur la dispersion et l'accessibilité aux sites actifs dans laquelle les réactifs pourraient diffuser à l'intérieur des pores des catalyseurs.

Il est également aisé de greffer des complexes métalliques sur les surfaces. Ceci a été réalisé par exemple dans le cas d'un complexe de platine – phosphine greffé sur MCM-41, ce matériau a été utilisé comme catalyseur d'hydroformylation dans le CO_2 supercritique en présence de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme co-catalyseur [96]. Pour le substrat 1-hexène, la vitesse de rotation est bien supérieure à celle obtenue avec le même complexe greffé sur une silice amorphe. Il est à noter que ce système catalytique a favorisé la régiosélectivité vers l'heptanal linéaire.

D. P. Quintanilla et al. [97] ont reporté la synthèse de matériaux mésoporeux hybrides par fonctionnalisation des matériaux MCM-41 et SBA-15 par le 2-mercaptothiazoline, qui comporte à la fois les atomes de soufre et d'azote. Leur synthèse est effectuée selon deux approches, homogène et hétérogène. Selon la voie homogène, dans la première étape on fait réagir le 3-chloropropyltriéthoxysilane (CPTS) avec le 2-mercaptothiazoline (MTZ), le ligand obtenu est ensuite greffé sur la silice mésoporeuse. Quant à la voie hétérogène, dans la première étape le CPTS est immobilisé à la surface de la silice mésoporeuse, dans la seconde étape le MTZ est immobilisé à la surface de la silice mésoporeuse chlorée. Les matériaux obtenus selon les deux stratégies ont été testés dans l'adsorption des ions de Hg^{2+} . Les résultats obtenus ont montré d'une part que les matériaux préparés par la voie homogène sont

plus performants dans l'adsorption des ions Hg^{2+} que ceux préparés par voie hétérogène et d'autre part que la silice mésoporeuse SBA-15 est plus adéquate que la MCM-41. En adoptant la voie homogène, la SBA-15 et la silice amorphe ont été fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine puis testées dans l'adsorption des ions de Cr (VI). Les résultats obtenus ont montré que la SBA-15 modifiée est plus performante que la silice amorphe modifiée dans ce type d'adsorption [97].

L'aminopropyltriéthoxysilane (noté APTES) a été immobilisé à la surface de la SBA-15 par voie post-synthétique ; La structure mésoporeuse du matériau parent est bien préservée après introduction de la fonction amine par contre une diminution des propriétés texturales est observée (surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores) ; ceci indique que les groupes aminopropyls intégrés sont situés à l'intérieur des canaux mésoporeux, ce qui a réduit leur porosité [98]. La fonction triamine a également été introduite dans le matériau mésoporeux SBA-15 en utilisant le triméthoxysilyl-propyldiéthylenetriamine

($H_2NCH_2CH_2HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$) ; la mésostructure est préservée après fonctionnalisation et le matériau résultant est un candidat potentiel dans l'adsorption du Cuivre [99].

Luechinger et al. ont fonctionnalisé le matériau mésoporeux MCM-41 (famille des M41S) avec un mélange de 3-(Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) et Méthyltriméthoxysilane (MTMS), comme le montre la figure I.12 ; le matériau présente une meilleure stabilité en présence simultanée d'une faible quantité de APTMS et des groupes méthyliques hydrophobes [100].

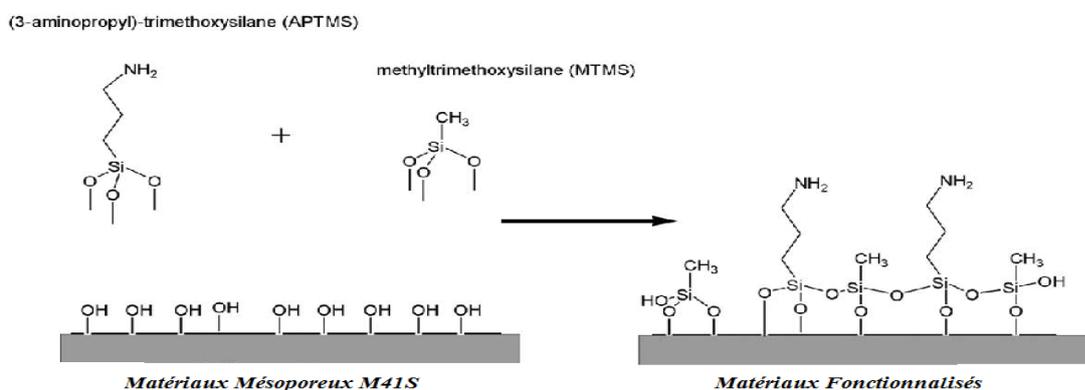


Figure I.12. Fonctionnalisation du matériau mésoporeux MCM-41 par le 3-(Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) et le Méthyltriméthoxysilane (MTMS) [100].

D'autres formes de fonctions amines ont également été utilisées pour synthétiser des matériaux mésoporeux hybrides par post-synthèse, à savoir les iminodiacétiques [101] et les polyamidoamines [102]. Les iminodiacétiques greffés sur la surface de la SBA-15, notés IDA-SBA-15, ont montré une meilleure capacité de rétention des ions de Cd(II) à pH = 5,6, 0,1g de cet adsorbant ont permis d'éliminer 98% de Cd(II) [101]. Une étude comparative entre PANAM-SBA-15 (PANAM : Polyamidoamines) et EDTA- SBA-15 (éthylène diamine tétra acétique) dans l'adsorption des ions Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) et Cr(III) est reportée [102]. L'étude a montré que le greffage de la SBA-15 avec l'EDTA favorise l'adsorption des ions de Ni(II) au détriment des ions de Cr(III) ; pour le reste des ions, les capacités d'adsorption sont comparables.

La base de Schiff a été utilisée pour fonctionnaliser la SBA-15 (Figure I.13); le matériau hybride obtenu présente la structure hexagonale de la SBA-15 mais avec une diminution très importante des propriétés texturales (surface spécifique (869 à 234 m²/g), volume poreux (1,034 à 0,396 m³/g) et diamètre des pores (85 à 64 Å)) [103].

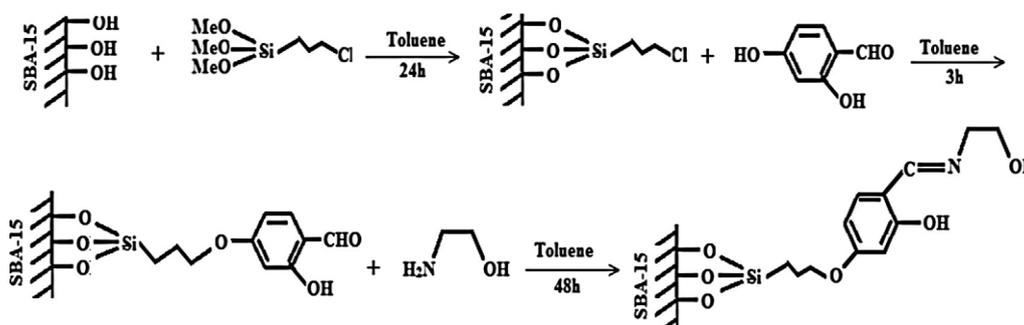


Figure I.13. Les étapes de modification de la SBA-15 avec le N-(2-hydroxy éthyl) salicylaldimine [103].

Dans le domaine enzymatique, nous citons le travail d'Abdullah et al. [104] qui ont préparé le matériau SBA-15-APTES (APTES : Aminopropyltriéthoxysilane) via une post-synthèse ; ce dernier est utilisé pour immobiliser la lipase, qui est une enzyme instable ; l'enzyme immobilisée est testée dans l'estérification du citronellol en présence de l'acide laurique. L'immobilisation de l'enzyme a permis de la récupérer et la réutiliser.

B. Co-condensation ou synthèse directe

Dans cette méthodologie de synthèse, nous citons les travaux d'Inagaki et al. [105] qui ont été les premiers auteurs à publier un article sur les matériaux hybrides mésostructurés dans lequel ils ont synthétisé deux types de matériaux mésostructurés organosiliciques en utilisant 2 types de précurseurs bis-silylés (Figure 1.14) et comme agent structurant le chlorure d'octadécyltriméthylammonium (ODTMEACl) ; la synthèse se fait en présence de NaOH et d'eau ; deux structures différentes sont obtenues, l'une analogue à la MCM-41 et l'autre analogue à la SBA-2. Dans le même cadre, Asefa et al. [106] et Melde et al. [107] ont synthétisé d'autres matériaux hybrides en condensant des agents structurants ioniques, le bromure de cetylTriméthylAmmonium (CTAB) ou l'octadécylTriméthylAmmonium (OTAB) avec des composés bis-silylés insaturés. Les matériaux synthétisés par ces auteurs présentent la même morphologie que la MCM-41 mais avec une meilleure stabilité hydrothermique.

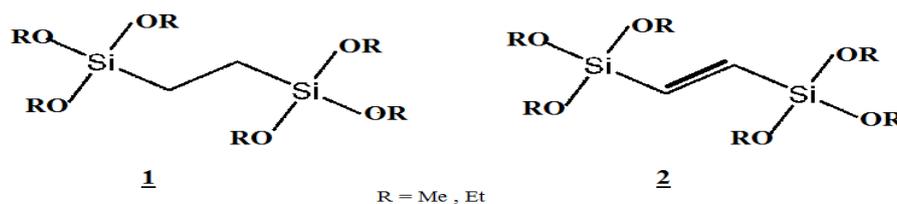


Figure I.14. Formule chimique des précurseurs bis-silylés utilisés lors des premières synthèses des matériaux hybrides [105-107].

Une autre classe des matériaux mésoporeux hybrides organique-inorganique est décrite [105-107]. Il s'agit des matériaux organosiliciques périodiques (POMs : Periodic Mesoporous Organosilicas). Leur synthèse s'effectue par hydrolyse et condensation via le procédé sol-gel des précurseurs silsesquioxanes, $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$. Les entités organiques sont intégrées alternativement le long du mur poreux, ce qui leur confère une stabilité hydrothermique et mécanique [108,109] ce qui permet de les utiliser comme catalyseurs [110], agents structurants dans les synthèses des nanostructures [111] et adsorbants sélectifs [112] notamment quand il s'agit d'encapsuler ou adsorber de grosses molécules, comme par exemple le mesosulfuron-méthyl [113]. Les POMs synthétisés en utilisant les alkylammoniums comme agent structurant ont un diamètre des pores d'environ 5 nm [105-107,114], tandis que l'emploi des co-polymères triblocs (P 123) a permis d'élargir l'intervalle

des diamètres des pores [115]. Il est également possible de synthétiser un POM à partir de deux précurseurs bis-silylés différents ; c'est le cas des POMs bi-fonctionnels.

De façon générale, Les silices modifiées par cette voie sont appelées ORMOSILs (ORGanically MODified SILicates) [116-118]. Les molécules de tétraalcoxysilane ($\text{Si}(\text{OR}')_4$ avec $\text{R}' = \text{Me}$ ou Et), précurseurs de silice pure, sont cocondensées avec des trialcoxyorganosilanes $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ selon le processus d'hydrolyse-condensation représenté par la figure I.15 ci-dessous.

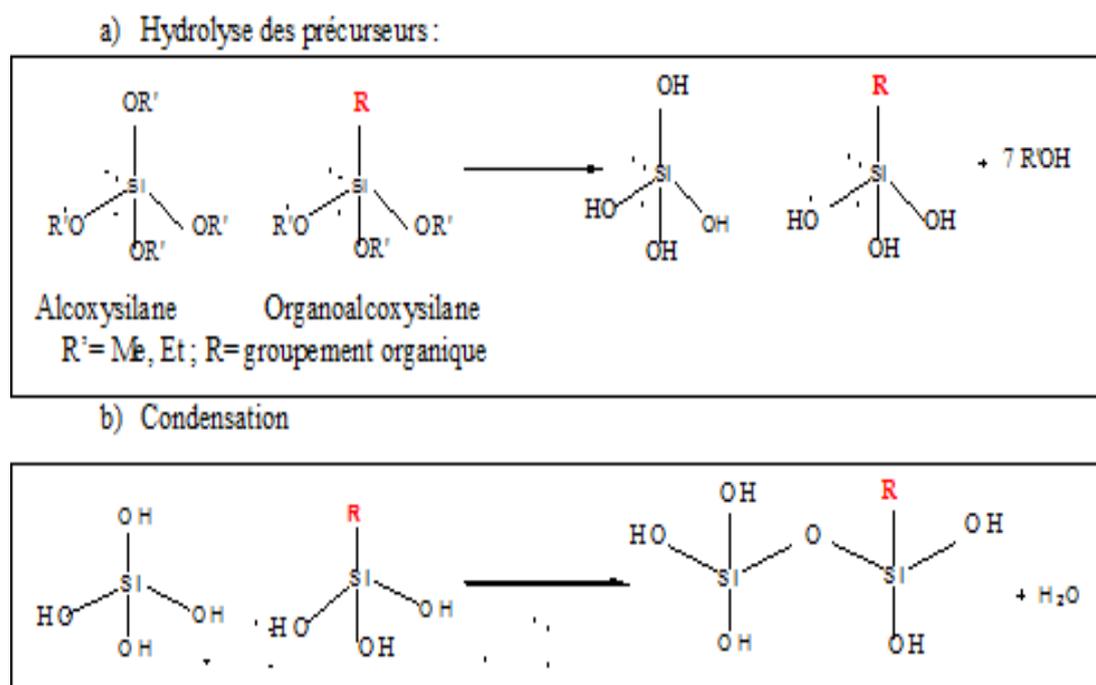


Figure I.15. Hydrolyse et co-condensation des molécules d'alcoxysilane et d'organosilane [119].

Contrairement au greffage post-synthèse, cette voie directe permet l'incorporation directe des groupements organiques pendant la structuration du réseau silicaté et conduit à une distribution plus uniforme des fonctions organiques à la surface de la silice [120]. La voie directe permet également de contrôler la quantité de groupements introduits en modulant le rapport alcoxysilane/organoalcoxysilane employé [121]. Néanmoins, un rapport trop important conduit dans le cas des silices mésostructurées à une perte de leur organisation [122]. Une limite supérieure de 30% molaire environ est généralement constatée. De plus, la proportion de fonctions effectivement incorporées dans le réseau silicique est fréquemment plus faible que celle attendue lors du mélange des réactifs. Ces observations peuvent être

expliquées par le fait qu'à haute concentration en précurseurs organosiliciques, l'homocondensation est favorisée au détriment des réactions de réticulation avec les précurseurs de silice pure. Ceci est un problème récurrent dans ce type de synthèse et c'est la raison pour laquelle une distribution parfaitement homogène ne peut être garantie. Une concentration en organo-silane trop élevée a aussi un effet négatif sur les propriétés texturales du matériau final. Afin de libérer la porosité des matériaux résultants, l'agent structurant est éliminé par des méthodes extractives plutôt que par calcination à cause de la présence des fonctions thermiquement sensibles.

Plusieurs types de matériaux résultants de l'incorporation des alkylthiols [122,123-126] et alkylamines [125,127-132] préparés par cette méthodologie ont été décrits dans la littérature. L'immobilisation de ce type de fonctions permet d'obtenir une silice possédant des propriétés complexantes remarquables vis-à-vis des cations métalliques remarquables. Les silices thiolées ont montré des capacités d'adsorptions plus importantes que celles des silices aminées vis-à-vis des ions Hg(II) [133-138]. Les matériaux mésoporeux ont été fonctionnalisés par les groupements dithizone [139], dithiocarbamate [140], dithioacétal [141], mercaptothiazoline [98,142] ou encore thiourée [143,144] ; tous les matériaux issus du greffage de différents types de fonctions thiolées citées ont été testés dans l'adsorption d'une série de métaux lourds. Il est à noter que la complexation des ions Hg(II) est d'autant plus importante que la concentration de la fonction -SH est importante.

Le matériau mésoporeux de structure cubique SBA-1 a été fonctionnalisé par des groupes vinyls via la co-condensation à température ambiante du tetraethoxysilane (TEOS) et du triméthoxyvinylsilane (TMVS) en utilisant comme agent structurant le bromure de cetyltriéthylammonium. Contrairement à la SBA-15, la mésostructure de la SBA-1 est préservée en utilisant une concentration de TMVS supérieure à 25% (TEOS : TMVS = 3 :1) [145].

La silice mésoporeuse fonctionnalisée par les groupes Thiol a été synthétisée par co-condensation de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) et le tetraethoxysilane (TEOS) en milieu acide et en présence du copolymère Pluronic 123 comme agent structurant ; il a été trouvé d'une part qu'il est nécessaire d'employer une quantité minimale de TEOS dans le but de préserver la mésostructure dans le matériau résultant quand une grande quantité de groupes propylthiol est incorporée et d'autre part que la durée optimale de la préhydrolyse de

TEOS est de 45 min avant l'introduction de MPTMS. Les matériaux résultants sont des adsorbants potentiels des ions Hg(II) présents en faible concentration [146].

Wei et al. [125] ont suivi l'évolution structurale et texturale des matériaux fonctionnalisés en fonction du rapport molaire MPTMS/MPTMS+TEOS (3-mercaptopropyltriméthoxysilane) ; les résultats obtenus ont montré que ce rapport devrait être limité à moins de 20%, au delà, une diminution drastique (70%) de la surface spécifique et du volume poreux est observée.

Une diamine a été introduite dans la SBA-15 en utilisant l'aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane ; les matériaux résultants présentent des pores plus larges et sont performants dans la condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle pour former le (2-cyano-3-phénylacrylate d'éthyle) α,β insaturé [147].

Zhao et al. [148] ont reporté la fonctionnalisation de SBA-15 et MCM-41 par l'aminopropyltriéthoxysilane et l'aminoéthylaminopropyl diméthoxyméthylsilane, notés respectivement, APTES et AEAPDMMS ; la structure hexagonale est conservée par contre une diminution des propriétés texturales est observée. Il est à noter que la chimisorption de CO₂ est plus importante sur la MCM-41 et la SBA-15 modifiées par les groupes amines qui sont des sites actifs pour la chimisorption de CO₂, la MCM-41 et AEAPMMS étant respectivement le meilleur support et le meilleur ligand.

Les matériaux mésoporeux modifiés par la fonction Amine ont été largement étudiés en raison de leur propriétés adsorbantes vis-à-vis les ions de Cu(II) [149,150], Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) et Mn(II) [151-157]. Le mercure n'était pas exclu et son élimination a été aussi abordée par Velikoka et al., qui ont utilisé la bis-[3-(Triméthoxysilyl)propyl]amine (BTPA) comme ligand pour fonctionnaliser le matériau mésoporeux SBA-15 ; la synthèse est effectuée en présence du xylène comme agent de gonflement, les matériaux hybrides résultants sont des adsorbants potentiels vis-à-vis des ions Hg(II) [161].

Lee et al. [158] ont introduit simultanément une fonction amine (APTMS) et une fonction thiol (MPTMS) dans le matériau mésoporeux HMS par une co-condensation, en présence de la dodecylamine comme agent structurant et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice. La nature hydrophobe des groupes mercapto confère aux matériaux soufrés une stabilité hydrothermique plus importante que celle des matériaux aminés [159]. L'affinité de

la fonction thiol vis-à-vis des ions Hg (II) a été mise en évidence, la fonction amine n'a servi dans cette étude qu'à augmenter l'hydrophilicité des matériaux en raison de sa nature basique.

III.2. Classification des matériaux hybrides

Le développement et la multiplicité des méthodes de synthèse de matériaux hybrides a donné lieu à une grande diversité simultanée de matériaux fonctionnels et surtout de noms tels que : ORMOCER (ORganically MODified CERamic), ORMOSIL (ORcanically MODified SILica) ou encore CERAMER (CERAmic polMER). Sanchez et al. [160-164] ont proposé une classification de ces matériaux en se basant sur la nature de l'interface et les interactions entre les espèces organique-inorganiques. Elle comprend deux types de classes, I et II. Les matériaux hybrides sont dits de classe I lorsque les liaisons mises en jeu sont de faibles de types : Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques. Quand ces espèces sont liées par des liaisons chimiques fortes, covalentes ou iono-covalentes, les matériaux sont inclus dans la classe II. Le relargage de la partie organique observé lors de la mise en solution ou du lavage du solide par un solvant constitue le point faible de la classe I. Tandis que, le caractère non hydrolysable de la liaison Si-C, qui permet de s'affranchir du relargage du composé organique en solution, fait des matériaux de classe II, des matériaux plus attractifs.

Partie II. Matériaux Mésoporeux Carbonés (MMC)

I. Introduction

Les carbones activés ont des applications industrielles potentielles notamment comme adsorbants. Il faut cependant noter que dans ces matériaux il est difficile de maîtriser la porosité finale par seulement un procédé d'activation. Les chercheurs se sont donc orientés vers le développement de nouvelles stratégies de synthèse des matériaux carbonés à porosité organisée. Le tableau I regroupe les différentes stratégies rapportées dans la littérature.

Le concept de nanocasting (nanomoulage) a été mis au point dans l'objectif de pouvoir contrôler dès l'étape de synthèse à la fois les propriétés structurales et texturales du carbone et d'obtenir une distribution étroite de la taille des pores.

II. Matériaux carbonés de types CMK-n

Les matériaux mésoporeux carbonés sont obtenus par la technique de réplique sous deux différentes stratégies : synthèse Nanocasting ou bien nanoduplication ou encore hard-template et synthèse soft-template (auto-assemblage).

II.1. Stratégie de synthèse par nanocasting (Hard-template)

Nanocasting, nanoduplication, nanomoulage ou hard template ou encore réplique est une extension de la notion de template dans la préparation des zéolithes et des matériaux mésoporeux (figure I.16). Cette stratégie de synthèse est une voie alternative qui permet d'obtenir une réplique négative en utilisant un matériau mésoporeux comme moule.

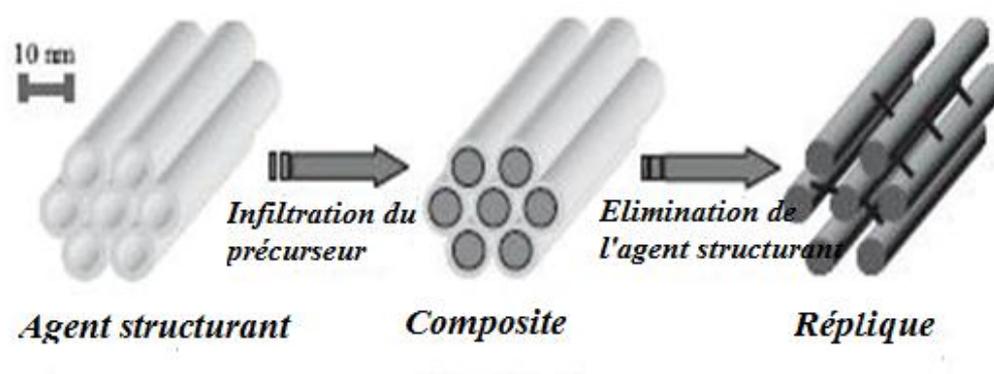


Figure I.16. Le processus synthétique par Nanocasting [165].

Les matériaux mésoporeux carbonés (MMC) préparés par la stratégie nanocasting possèdent des surfaces très élevées (de l'ordre de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) et un volume poreux important (de l'ordre de $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$) [166].

Parmi les MMC issus de nanocasting, nous distinguons les matériaux carbonés de type CMK-n (Carbon Mesostucture from Korea ou Carbon Mesustructured of Kaist [167]). Ryoo et al. [168] ont rapporté la première synthèse réussie de carbone mésoporeux, noté (CMK-1) en utilisant un matériau mésoporeux silicique de type MCM-48 comme agent structurant, et comme source de carbone le sucre, la synthèse de ce matériau est réalisée dans des conditions modérées de carbonisation du sucre en présence d'acide sulfurique. Le carbone mésoporeux est ainsi obtenu par élimination du matériau MCM-48 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Figure I.17).

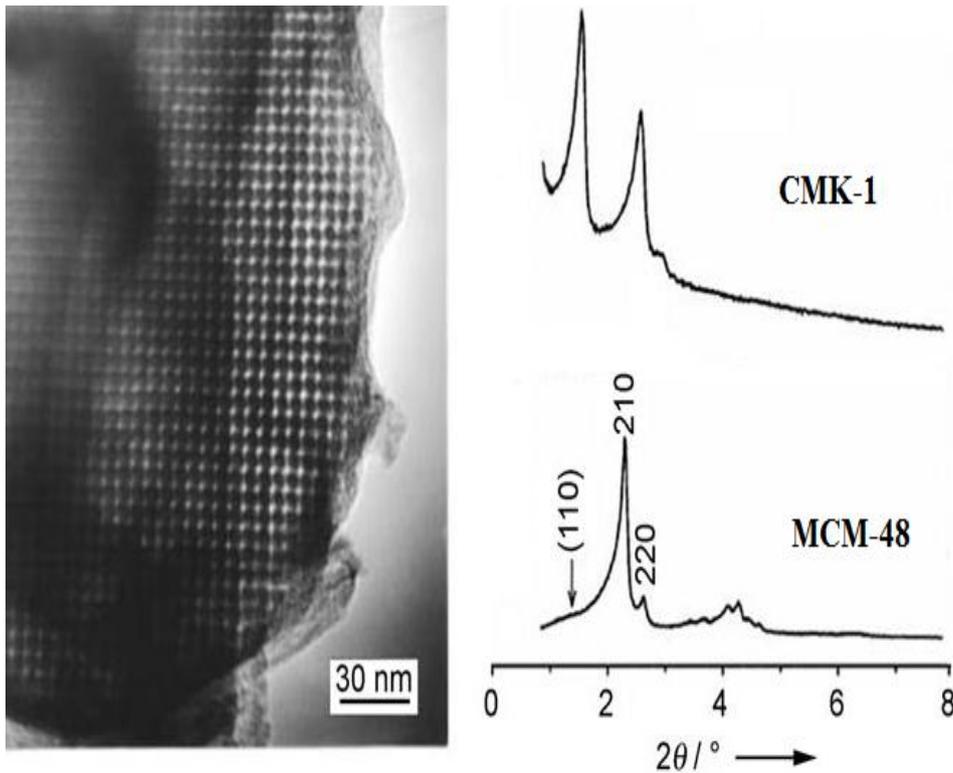


Figure I.17. Image TEM et diffractogrammes de MCM-48 et CMK-1 [168].

Une synthèse similaire a été rapportée plus tard par Lee et al. [169] en utilisant le matériau mésoporeux Al-MCM-48 comme agent structurant. Le matériau mésoporeux silicique de type SBA-15 a été également utilisé comme agent structurant pour la synthèse des matériaux carboniques de type CMK-3 [170,171] et CMK-5 [172]. Les murs du carbone mésoporeux sont amorphes tout comme ceux de la silice mésoporeuse. Il faut cependant noter que la synthèse du carbone mésoporeux avec des murs de graphite a également été reportée [173]. Les murs de graphite est une conséquence de l'utilisation de précurseurs aromatiques comme précurseur carboné au lieu du saccharose.

Dans le tableau I.3 nous présentons les différents CMK-n obtenus en fonction de l'agent structurant utilisé et la source de carbone employée. Dans le paragraphe ci-dessous, nous allons décrire le CMK-3, dans la mesure où c'est le matériau qui nous intéresse.

Tableau I.3. Résumé des carbones mésoporeux de type CKM-n reportés dans la littérature [174].

Matériaux siliciques	Matériaux Mésoporeux Carbonés	Précurseurs	Référence
MCM-41	Nanofils de carbone hexagonaux	Sucrose	175
	Nanofils auto-supportés	Alcool furfurylique	175
MCM-48	CMK-1	Sucrose	174
	CMK-4	Acétylène	176
SBA-15	CMK-3	Sucrose	177
	CMK-5	Alcool furfurylique	178,179
SBA-16	Carbone mésoporeux sphérique	Sucrose	
SBA-3	Carbone mésoporeux ordonné avec des petits pores	Sucrose	180
SBA-1	CMK-2	Sucrose	180
FDU-5	Carbone mésoporeux tubulaire	Alcool furfurylique	181
FDU-12	Carbone mésoporeux sphérique	Sucrose	182
KIT-6	CMK-4	Sucrose	183,184
	CMK-4 graphités	Mesophase pitches	185
	CMK-8	Pyrrole	186

II.2. Carbone mésoporeux CMK-3 :

Le matériau carboné CMK-3 est de même structure que la SBA-15 silice mésoporeuse utilisée comme agent structurant ; en effet le diffractogramme du CMK-3 aux petits angles (figure I.18A) est similaire à celui de la SBA-15 et montre les réflexions (100), (110) et (200) du groupe d'espace (P6mm) [170,176]. Aux grands angles, le diffractogramme montre un anneau de diffusion ce qui confirme la nature amorphe du carbone. La structure hexagonale du CMK-3 a été vérifiée par MET.

La figure I.18B montre que le CMK-3 est formé de tubes de carbones connectés entre eux et dont les connexions correspondent aux micropores de la SBA-15. La surface spécifique de CMK-3 est exaltée comparativement à celle de la SBA-15, $1520 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $950 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la SBA-15 ; son diamètre poreux est de 4,5 nm avec une distribution étroite de la taille de pores et son volume poreux est de $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ [166].

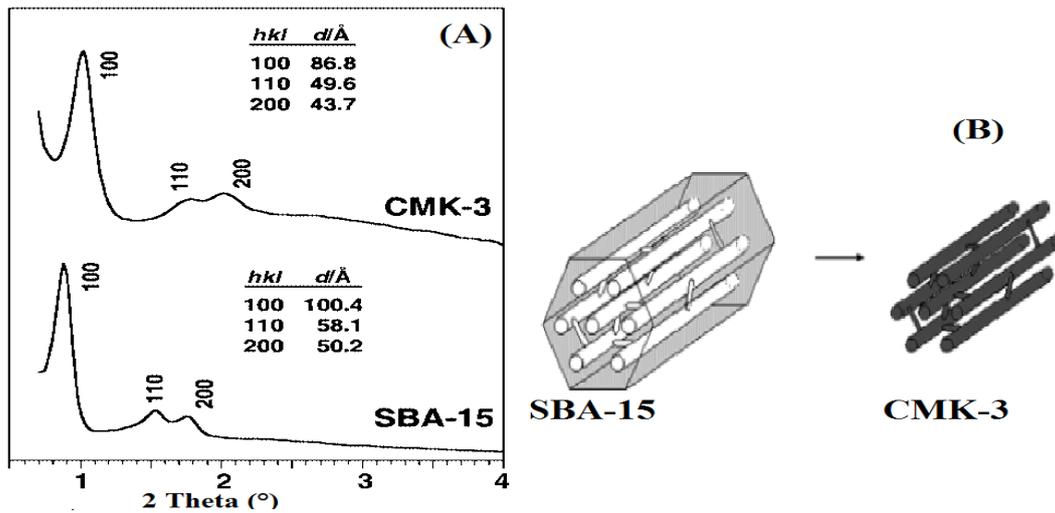


Figure I.18. Diffractogrammes de SBA-15 et CMK-3 (A) [187] et Connexion des tubes de carbone CMK-3 (B) [166].

II.3. Domaines d'applications des matériaux carbonés mésoporeux de type CMK-3 :

Les matériaux carbonés mésoporeux ont été largement utilisés notamment dans les domaines de sorption et d'électrochimie [188-192]. Vinu et al. [192] ont reporté l'adsorption de Cytochrome du cœur du cheval à différent pH par le CMK-3 ; ils ont montré que la capacité d'adsorption du CMK-3 (18,5 $\mu\text{mole/g}$) est nettement supérieure à celles de MCM-41 (1,7 $\mu\text{mole/g}$) et SBA-15 (6,8 $\mu\text{mole/g}$). L'adsorption des éthoxylates d'alkylphénol par le CMK-3 a été étudiée par G. Liu et al. [193]; l'adsorption de l'éthoxylate de nonylphénol (ENP) par le CMK-3 a montré que l'équilibre est atteint après 20 min et une quantité de 420 mg/g de ENP est éliminée à température ambiante (25°C) contre 310 mg/g par le charbon actif. La modélisation des isothermes d'adsorption de ENP a révélé une constante d'adsorption n inférieure à 1, suggérant une hétérogénéité des sites d'adsorption de CMK-3.

Comme les matériaux siliciques mésoporeux, le CMK-3 peut être une matrice significative des sites catalytiques actifs tels que : Mn, Fe, Cu ou Co [194-197]. Des nanoparticules des oxydes métalliques de fer, cuivre, nickel, cobalt, manganèse et zinc ont été préparés à l'intérieur des pores du matériau CMK-3 par une incorporation post-synthétique. Li et al. [198] ont reporté l'oxydation du phénol sur Fe/CMK-3 en phase aqueuse, en présence de H_2O_2 sous pression atmosphérique, à pH ajusté à 3 et à une température de 80°C ; une conversion du phénol de 90,3% est atteinte après 3 h de réaction. Michorczyk et al. [199] ont appliqué le catalyseur CMK-3 pur dans l'hydrogénation oxydative du propane au propène. Ce catalyseur s'est révélé prometteur. L'utilisation des matériaux carbonés, notamment le CMK-

3, dans le stockage de l'hydrogène est largement évaluée [200-203], en raison de ses propriétés texturales (surface spécifique élevée et volume poreux important), qui sont nécessaires pour une physisorption efficace de l'hydrogène.

Récemment, la production de l'hydrogène par reformage catalytique en phase aqueuse des pyrroles tels que l'éthylène glycol et le glycérol sur des catalyseurs Pt/CMK-3 a été reportée [204].

Les fonctions amines et thiols ont été greffées à la surface du CMK-3 en utilisant le 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole [205]. Le matériau résultant a présenté des capacités d'adsorption et des sélectivités importantes vis à vis de l'élimination du mercure.

Récemment, l'élimination des métaux lourds tels que Cd, Pb, Cu et Zn par le CMK-3 modifié a été reportée [206-208]. Les adsorptions de L-phenylaniline [209], de l'antibiotique : metronidazole [210], de toluène et toluène chloré [211], de CO₂ à température ambiante [212] sur le CMK-3 fonctionnalisé ont été également reportées.

Conclusion

❖ Au cours de cette analyse bibliographique, nous avons vu que les matériaux mésoporeux silicatés présentent un arrangement régulier des pores et d'importantes surfaces spécifiques ce qui en fait, comparativement à la silice amorphe, des supports intéressants pour une fonctionnalisation par des ligands organiques ; la fonctionnalisation pouvant se faire suivant deux stratégies qui sont le greffage post-synthétique et la synthèse directe. Les performances des matériaux hybrides résultant notamment en adsorption et en catalyse dépendent :

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

❖ Le procédé de synthèse par réplique négative de matrices siliciques mésoporeuses, nanocasting, a permis de préparer de matériaux carbonés mésoporeux dans lesquels l'arrangement hexagonal et la périodicité du matériau parent sont bien maintenus. En raison de ses propriétés texturales et structurales importantes, le matériau CMK-3 a été évalué dans diverses applications.

Références.

- [1]: K. S. J. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1985, 603.
- [2]: A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 1997, 2373.
- [3]: U. Ciesla et F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.*, **27**, 1999, 131.
- [4]: C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Nature.*, **359**, 1992, 710.
- [5]: A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, et B. Lebeau, *Electroanalysis*, **15 (5-6)**, 2003, 415.
- [6]: S. E. Chitour., «Chimie des Surfaces. Introduction à la Catalyse », 2^{ème} Edition OPU, 1981.
- [7]: C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger et H. Fan, *Adv. Mater.*, **11 (7)**, 1999, 579.
- [8]: N. K. Raman, M. T. Anderson et C. J. Brinker, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 1682.
- [9]: D. Taresté, Chapitre I; thèse de Doctorat (laboratoire de physique statistique- Ecole Normale Supérieure, Paris).
- [10]: J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **2**, 1976, 1525.
- [11]: Q. Huo, D. I Margolese et G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 1147.
- [12]: K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse et C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1998, 529.
- [13]: G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin et F. Schüth., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 1997, 3.
- [14]: L. Sepúlveda et J. Cortes, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1985, 5322.
- [15]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins et J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1992, 10835.
- [16]: T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda et C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1999, 988.
- [17]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Sci.*, **279**, 1998, 548.
- [18]: P. T. Tanev, M. Chibwe et T. J. Pinnavaia, *Nature.*, **368**, 1994, 321.
- [19]: P. T. Tanev et T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 2068.
- [20]: R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko et C. H. Shin, *J. Phys. Chem. B.*, **100**, 1996, 17718.
- [21]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell et M. Fröba, *Angewandte Chemie-International Edition.*, **45**, 2006, 3216.
- [22]: G. S. Attard, J. C. Glyde et C. G. Goltner, *Nature.*, **378**, 1995, 366.

- [23]: A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke et B. F. Chmelka, *Sci.*, **261**, 1993, 1299.
- [24]: Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature.*, **368**, 1994, 317.
- [25]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth et S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6**, 1994, 1816.
- [26]: C. Y. Chen, S. Q. Xiao et M. E. Davis, *Micro. Meso. Mater.*, **4**, 1995, 1.
- [27]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth et G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1994, 1176.
- [28]: S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima et O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **8**, 1996, 2089.
- [29]: M. E. Davis et S. L. Burkett, *Zeolites.*, **12**, 1995, 33.
- [30]: J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. Mc Cullen et C. T. Kresge, *Springer-Verlag: Berlin.*, **1**, 1998, 97.
- [31]: A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, et B. F. Chmelka, *Sci.*, **267**, 1995, 1138.
- [32]: Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff et G. D. Stucky, *Science.*, **268**, 1995, 1324.
- [33]: P. T. Tanev et T. J. Pinnavaia, *Science.*, **267**, 1995, 865.
- [34]: D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1998, 6024.
- [35]: A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi et F. Fajula, *New J. Chem.*, **27**, 2003, 73.
- [36]: L. T. Zhuravlev, *Langmuir.*, **3**, 1987, 316.
- [37]: X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar et H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 1997, 6525.
- [38]: H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek et R. Fricke, *Solid State Ionics.*, **101**, 1997, 271.
- [39]: J. Jarupatrakorn et J. D. Tilley, *J. Am. Chem. So.*, **124**, 2002, 8380.
- [40]: C. Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell et T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2002, 13194.
- [41]: V. Y. Davydov, A. V. Kiselev, Zhuravle.Lt, *Transactions of the Faraday Society.*, **60**, 1964, 2254.
- [42]: B. A. Morrow et A. J. McFarlan, *Langmuir.*, **7**, 1991, 1695.
- [43]: H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita et R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 1999, 225.

- [44]: B. Louis, S. Walspurger et J. Sommer, *Catal. Lett.*, **93**, 2004, 81.
- [45]: T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima et S. Kondo, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions.*, **92**, 1996, 1985.
- [46]: P. L. Llewellyn, F. Schuth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. K. Unger, *Langmuir.*, **11**, 1995, 574.
- [47]: X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar et H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1997, 6525.
- [48]: A. Jentys, K. Kleestorfer et H. Vinek, *Micro. Meso. Mater.*, **27**, 1999, 321.
- [49]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins et J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1992, 10834.
- [50]: C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Nature.*, **359**, 1992, 710.
- [51]: U. Schubert et N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*, 2nd, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [52]: A. P. Wight et M.E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 2002, 3589-3614.
- [53]: I.C. Chisem, J. Rafelt, J. Chisem, J.H. Clark, D. Macquarrie, M.T. Shieh, R. Jachuck, C. Ramshaw et K. Scott, *Chem. Commun.*, 1998, 1949.
- [54]: S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin et C. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2002, 821.
- [55]: K. Y. Ho, G. McKay et K. L. Yeung, *Langmuir.*, **19**, 2002, 3019.
- [56]: T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki et S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 1998, 5830.
- [57]: X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu et K.M. Kemner, *Science.*, **276**, 1997, 923.
- [58]: L. Mercier et T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1998, 2749-2754.
- [59]: R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy et E. J. Maginn, *Langmuir.*, **17**, 2001, 528.
- [60]: J. F. Diaz, K. J. Balkus Jr., F. Bedioui, V. Kurshev et L. Kevan, *Chem. Mater.*, **9**, 1997, 61.
- [61]: H. H. P. Yiu, N. P. Botting et P.A. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2001, 2983.
- [62]: C. Lei, Y. Shin, J. Liu et E.J. Ackerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2002, 11242.
- [63]: Q. Meng, X. Zhang, C. He, P. Zhou, W. Su et C. Duan, *Talanta* ., **84**, 2011, 53.
- [64]: C. F. Jones et D. W. Grainger, *Advanced Drug Delivery Reviews.*, **61**, 2009, 438.
- [65]: G. Wang, A. N. Otuonye, E. A. Blair, K. Denton, Z. Tao et T. Asefa, *J. Sol. State.*

- Chem.*, **182**, 2009, 1649.
- [66]: S. R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau et S. Mann, *Chem. Commun.*, 1999, 201.
- [67]: L. Mercier et T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **12**, 2000, 188.
- [68]: J. Brown, R. Richer et L. Mercier, *Micro. Meso. Mater.*, **37**, 2000, 41.
- [69]: K. Luo, S. Zhou, L. Wu et G. Gu, *Langmuir.*, **24**, 2008, 11497.
- [70]: S. Dai, M.C. Burleigh, Y. Shin, C.C. Morrow, C.E. Barnes et Z. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1999, 1235.
- [71]: G.E. Fryxell, J. Liu, T.A. Hauser, Z. Nie, K.F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong et R.T. Hallen, *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 2148.
- [72]: A. Walcarius, N. Luthi, J. L. Blin, B.-L. Su et L. Lamberts, *Electrochim. Acta.*, **44**, 1999, 4601-4610.
- [73]: J. F. Diaz, K. J. Balkus, Jr., F. Bedioui, V. Kurshev et L. Kevan, *Chem. Mater.*, **9**, 1997, 61.
- [74]: V. Antochshuuk et M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **12**, 2000, 2496.
- [75]: M. H. Lin et A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 3285.
- [76]: M. H. Lim, C. F. Blanford et A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 1998, 467.
- [77]: C. M. Bamrough, R. C. T. Slade et R. T. Williams, *J. Mater.Chem.*, **8**, 1998, 569.
- [78]: C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, 1997, 1769.
- [79]: C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli et F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1999, 5961.
- [80]: S. S. Kim, W. Z. Zhang et T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **43**, 1997, 149.
- [81]: L. W-Kriel, V. L. Jimenez et K. J. Balkus, *J. Mole. Catal.B- Enzymatic.*, **10**, 2000, 453.
- [82]: J. F. Diaz et K. J. Balkus, *J. Mole. Catal. B-Enzymatic.*, **2**, 1996, 115.
- [83]: H. H. P. Yiu, P. A. Wright et N. P. Botting, *Micro. Meso. Mater.*, **44**, 2001, 763.
- [84]: H. H. P. Yiu, P. A. Wright, et N. P. Botting, *J. Mol. Catal. B-Enzymatic.*, **15**, 2001, 81.
- [85]: G. Cerveau et R. J.P. Corriu, *Coordination Chemistry Reviews*, **178–180**, 1998, 1051.
- [86]: Z. Li, X. Cao, H. Xu, P. Xie, M. Cao et R. Zhang, *Reactive & Functional Polymers.*, **39**, 1999, 1.
- [87]: C. Liu, Y. Liu, P. Xie, R. Zhanga, C. He et N. T. Chung, *Reactive & Functional Polymers.*, **46**, 2000, 175.
- [88]: H. Xu, P. Xie et R. Zhang, *European Polymer Journal.*, **37**, 2001, 2397.
- [89]: Y. L. Zub, N. V. Stolyarchuk, I. V. Melnyk, A. A. Chuiko, A. Dabrowski et M. Barczak, *Mendeleev Commun.*, 2005.

- [90]: A. Dabrowski et M. Barczak, *Croatica. Chem. Acta.*, **80 (3-4)**, 2007, 367.
- [91]: M. L. Kantam, T. Bandyopadhyay, A. Rahman, N. M. Reddy, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **133**, 1998, 293.
- [92]: M. L. Kantam, A. Rahman, T. Bandyopadhyay, Y. Haritha, *Synth. Commun.*, **29**, 1999, 691.
- [93]: S. G. Shyu, S. W. Cheng et D. L. Tzou, *Chem. Commun.*, 1999, 2337.
- [94]: T. Joseph, S. S. Deshpande, S. B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst et M. Hartmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **206**, 2003, 13.
- [95]: D. J. Macquarrie, R Maggi, A Mazzacani, G. Sartori et R. Sartorio, *Appl. Catal. A General.*, **246**, 2003, 183.
- [96]: A. Marteel, J. A. Davies, M. R. Mason, T. Tack, S. Bektesevic et M. A. Abraham, *Catal. Commun.*, **4**, 2003, 309.
- [97]: D. P. Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo et I. Sierra, *J. Hazard. Mater B.*, **134**, 2006, 245.
- [98]: Z. Luan, J. A. Fournier, J. B. Wooten et D. E. Miser, *Micro. Meso. Mater.*, **83**, 2005, 150.
- [99]: L. Wu, H. Wang, H. Lan, H. Liu et J. Qu, *Separation. Purif. Technol.*, **117**, 2013, 118.
- [100]: M. Luechinger, R. Prins et G. D. Pirngruber, *Micro. Meso. Mater.*, **85**, 2005, 111.
- [101]: Z. Gao, L. Wang, T. Qi, J. Chu et Y. Zhang, *Colloid. Surf A: Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **304**, 2007, 77.
- [102]: Y. Jiang, Q. Gao, H. Yu, Y. Chen et F. Deng, *Micro. Meso. Mater.*, **103**, 2007, 316.
- [103]: A. Tadjarodi, V. Jalalat et R. Z-Dorabei, *Mater. Research. Bull.*, **61**, 2014, 113.
- [104]: A. Z. Abdullah, N. S. Sulaiman et A. H. Kamaruddin, *J. BioChem. Eng.*, **44**, 2009, 263.
- [105]: S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna et O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1999, 9611.
- [106]: T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs et G. A. Ozin, *Nature.*, **402**, 1999, 867.
- [107]: B. J. Melde, B. T. Holland, C-F. Blanford et A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 3302.
- [108]: M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas et B. P. Gaber, *J. Phys. Chem B.*, **107**, 2003, 12628.
- [109]: Q. H. Yang, J. Liu, J. Yang, Z. C. Feng, J. Zhang et C. Li, *Micro. Meso. Mater.*, **77**, 2005, 257.
- [110]: K. Yamamoto, Y. Nohara et T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, 2001, 648.

- [111]: A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sigimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima et M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2001, 3373.
- [112]: M. C. Burleigh, S. Dai, E. W. Hagaman et J. S. Lin, *Chem. Mater.*, **13**, 2001, 2537.
- [113]: S. O. Ganiyu, C. Bispo, N. Bion, P. Ferreira et I. B-Gener, *Micro. Meso. Mater.*, **200**, 2014, 117.
- [114]: C. Y-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan et G. A. Ozin, *Chem. Comm.*, 1999, 2539.
- [115]: B. Xiao, J. Zhao, X. Liu, P. wang et Q. Yang, *Micro. Meso. Mater.*, **199**, 2014, 1.
- [116]: S. L. Burkett, S. D. Sims et S. Mann, *Chem. Commun.*, 1996, 1367.
- [117]: D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1996, 1961.
- [118]: M. H. Lim, C. F. Blanford et A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1997, 4090.
- [119]: E. Bescher et J.D. Mackenzie, *Mater. Sci. Eng C.*, **6**, 1998, 145.
- [120]: M. H. Lin et A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 3285.
- [121]: L. Mercier et T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **12**, 1999, 188.
- [122]: A. Walcarius et C. Delacote, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 4181.
- [123]: L. Beaudet, K. Z. Hossain et L. Mercier, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 327.
- [124]: Q. Wei, Z.R. Nie, Y.-L. Hao, Z.X. Chen, W. Wang et J.-X. Zou, *Mater. Lett.*, **59**, 2005, 3611.
- [125]: L. N. H. Arakaki, M. G. da Fonseca, E. C. da S-Filho, A.P. de M. Alves, K.S. de Sousa et A.L.P. Silva, *Thermochimica. Acta.*, **450**, 2006, 12.
- [126]: L. M Yang, Y. J. Wang, G.S. Luo et Y.Y. Dai, *Micro. Meso. Mater.*, **84**, 2005, 275.
- [127]: A.S. Chong, X.S. Zhao Angeline, T. Kustedjo et S.Z. Qiao, *Micro. Meso. Mater.*, **72**, 2004, 33.
- [128]: S. Huh, J.W. Wiench, J. C. Yoo, M. Pruski et V.S. Lin, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 4247.
- [129]: A. Walcarius, M. Etienne et B. Lebeau, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 2161.
- [130]: A.S. Maria Chong et X.S. Zhao, *J. Phys. Chem B.*, **107**, 2003, 12650.
- [131]: X. Zhang, W. Wu, J. Wang et Y. Tian, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2008, 2893.
- [132]: R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia et E. S. S-Pérez, *Micro. Meso. Mater.*, **158**, 2012, 309.
- [133]: J. Brown, R. Richer et L. Mercier, *Micro. Meso. Mater.*, **37**, 2000, 41-48
- [134]: C. Lesaint, F. Frébault, C. Delacôte, B. Lebeau, C. Marichal, A. Walcarius et J. Patarin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 2005.
- [135]: A. Walcarius et C. Delacôte, *Anal. Chim. Acta.*, **574**, 2005, 3.

- [136]: L. Mercier et T. J. Pinnavaia, *Micro. Meso. Mater.*, **20**, 1998, 101.
- [137]: A. Bidy et L. Mercier, *Chem. Mater.*, **14**, 2002, 1591.
- [138]: J. Brown, L. Mercier et T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1999, 69.
- [139]: M. E. Mahmoud, M. M. Osman et M. E. Amer, *Anal. Chim. Acta.*, **415**, 2000, 33.
- [140]: L. Bai, H. Hu, W. Fu, J. Wan, X. Cheng, L. Zhuge, L. Xiong et Q. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **195**, 2011, 261.
- [141]: H-J. Im, C. E. Barnes, S. Dai, Z. Xue, *Talanta.*, **63**, 2004, 259.
- [142]: S. M. Evangelista, E. DeOliveira, G. R. Castro, L. F. Zara et A. G.S. Prado, *Surf. Sci.*, **601**, 2007, 2194.
- [143]: K. Dimos, P. Stathi, M. A. Karakassides et Y. Deligiannakis, *Micro. Meso. Mater.*, 126, 2009, 65.
- [144]: M. Mureseanu, A. Reiss, N. Cioatera, I. Trandafir et V. Hulea, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 2010, 197.
- [145]: H-M. Kao, J-D. Wu, C-C. Cheng et A. S. T. Chang, *Micro. Meso. Mater.*, **88**, 2006, 319.
- [146]: J. Aguado, J. M. Arsuaga et A. Arencibia, *Micro. Meso. Mater.*, **109**, 2008, 513.
- [147]: X. Wang, J. C. C. Chan, Y-H. Tseng et S. Cheng, *Micro. Meso. Mater.*, **95**, 2006, 57.
- [148]: H. Zhao, J. Hu, J. Wang, L. Zhou et H. Liu, *Acta. Phys. Chim. Sci.*, **23** (6), 2007, 801.
- [149]: M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, S. A. Kholeif et E. M. I. Fathalla, *Anal. Chim. Acta.*, **525**, 2004, 123.
- [150]: J. A. A. Sales, A. G. S. Prado et C. Airoidi, *Surf. Sci.*, **590**, 2005, 51.
- [151]: E. Z. Soliman, *Anal. Lett.*, **30**, 1997, 1739.
- [152]: C. Ekinici et U. Koklu, *Spectrochimica Acta B Atomic Spectroscopy.*, **553**, 2000, 1491.
- [153]: I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetaty, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar et A. M. El-H-Shash, *Phosph. Sulf. Silic.*, **177**, 2002, 741.
- [154]: N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan et U. Koklu, *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, **374**, 2002, 977.
- [155]: L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin and F. Tessier, *Coll. Surf A : Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **221**, 2003, 221.
- [156]: N. M. El-Ashgar et I. M. El-Nahhal, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **34**, 2005, 165.
- [157]: M. Algarra, M. V. Jiménez, E. R-Castellón, A. J-López b et J. J-Jiménez, *Chemosphere.*, **59**, 2005, 779.
- [158]: N. E. Velikova, Y. E. Vueva, Y. Y. Ivanova, Y. B. Dimitriev, I. M. M. Salvado et M.

- H. F. V. Fernandes, *Inter. J. Mater. Chem.*, **3(3A)**, 2013, 21.
- [159]: B. Lee, Y. Kim, H. Lee et J. Yi, *Micro. Meso. Mater.*, **50**, 2001, 77.
- [160]: J. Livage et C. Sanchez, *J. Non-Crystalline. Sol.*, **145**, 1992, 11.
- [161]: B. Lebeau et C. Sanchez, *Current Opinion in Solid State & Materials.*, **4**, 1999, 11.
- [162]: C. Sanchez, G. J. De A. A. S-Illia, F. Ribot et D. Grosso, *C. R. Chimie.*, **6**, 2003, 1131.
- [163]: C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville et M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2005, 3559.
- [164]: P. G-Romero et C. Sanchez, *New J. Chem.*, **29**, 2005, 57.
- [165]: A.-H. Lu et F. Schüth, *Adv. Mater.*, **18**, 2006, 1793.
- [166]: R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk et M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13(9)**, 2001, 677-681.
- [167]: H. Chang, S.H. Joo et C. Pak, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2007, 3078.
- [168]: R. Ryoo, S. Joo et S. Jun, *J. Phys. Chem B.*, **103**, 1999, 7743.
- [169]: J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh et K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177.
- [170]: M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo et R. Ryoo, *J. Phys. Chem B.*, **107**, 2003, 2205.
- [171]: H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk et M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 2001, 349.
- [172]: S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, Z. Liu, O. Terasaki et R. Ryoo, *Nature.*, **412**, 2001, 169.
- [173]: T. W. Kim, I. S. Park et R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 4375.
- [174]: R. Ryoo, S. H. Joo et S. Jun, *J. Phys. Chem B.*, **103**, 1999, 7743.
- [175]: B. Tian, S. Che, Z. Liu, X. Liu, W. Fan, T. Tatsumi, O. Terasaki et D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2003, 2726.
- [176]: R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun et T. Tsubakiyna, Elsevier, Montpellier, France, 2001.
- [177]: S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna et O. Tarasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2000, 10712.
- [178]: S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Tarasaki et R. Ryoo, *Nature*, **412**, 2001, 169.
- [179]: S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo et O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 2181.
- [180]: R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk et M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 2001, 677.
- [181]: S. Che, A. E. Garcia-Bennett, Y. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. right, D. Zhao, O. Terazaki et T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 3930.
- [182]: J. Fang, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. ang, Q. Luo, B. Tu, W, Zhou et D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 3146.
- [183]: F. Kleitz, S. H. Choi et R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2003, 2136.
- [184]: Y. Sakamoto, T. W. Kim, R. Ryoo et O. Terasaki, *Angrew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2004, 5231.

- [185]: H. Yang, Y. Yan, Y. Liu, F. Zhang, R. Zhang, M. Li, Y. Meng et D. Zhao, *J. Phys. Chem B.*, **108**, 2004, 17230.
- [186]: C.-M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna et F. Schueth, *Chem. Mater.*, **17**, 2005, 355.
- [187]: S-S.Kim et T.J.Pinnavai, *Chem. Comm.*, 2001, 2418.
- [188]: T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo et N. A. Seaton, *J. Phys. Chem.B.*, **106**, 2002, 6523.
- [189]: S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon et S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2000, 2507.
- [190]: J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin et T. H. Hyeon, *Adv. Mater.*, **12**, 2000, 359.
- [191]: H. Zhoo, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma et M. Ichihara, *Adv. Mater.*, **15**, 2003, 2107.
- [192]: A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan et M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 2003, 8297.
- [193]: G. Liu, S. Zheng, D. Yin, Z. Xu, J. Fan et F. Jiang, *J. Colloids. Inter. Sci.*, **302**, 2006, 47.
- [194]: R. Köhn, D. Paneva, M. Dimitrov, T. Tsoncheva, I. Mitov, C. Minchev et M. Fröba, *Micro. Meso. Mater.*, **63**, 2003, 125.
- [195]: R. Köhn et M. Fröba, *Catal. Today.*, **68**, 2001, 227.
- [196]: C. Minchev, H. Huwe, T. Tsoncheva, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov et M. Fröba, *Prod. 14 Int. Zeolite. Conf.*, 2004, 841. ISBN:0-958-46636X.
- [197]: H. Holger et M. Fröba, *Carbon.*, **45**, 2007, 304.
- [198]: J. Li, J. Gu, H. Li, Y. Liang, Y. Hao, X. Sun et L. Wang, *Micro. Meso. Mater.*, **128**, 2010, 144.
- [199]: P. Michorczyk, P. Kustrowski, P. Niebrzydowska et A. Wach, *Appl. Catal A:Gene.*, **445-446**, 2012, 321.
- [200]: R. Gadiou, S. E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier et C.V. Guterl, *Micro. Meso. Mater.*, **79**, 2005, 121.
- [201]: B. Z. Fang, H. S. Zhou et I. Honma, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 2006, 80.
- [202]: C.V. Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M.Friebe, J. Parmentier et F. Béguin, *Carbon.*, **43**, 2005, 1293.
- [203]: Z. X. Yang, Y. Xia, X. Sun et R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 2006, 18424.
- [204]: K-E. Jeong, H-D. Kim, T-W. Kim, J-W. Kim, H-J. Chae, S-Y. Jeong et C-U. Kim, *Catal. Today.*, **232**, 2014, 151.
- [205]: M. Anbia et R. Dehghan, *J. Environ. Sci.*, **26**, 2014, 1541.
- [206]: R. M-Tovar, E. Terrés et J. R. R-Mendez, *Appl. Surf. Sci.*, **303**, 2014, 373.
- [207]: M. Barczak, K. M-Zwierz, K. Gdula, K. T-Rotko, R. Dobrowolski, A. Dabrowski,

Micro. Meso. Mater., **211**, 2015, 162.

[208]: M. Behbahani, J. Abolhasani, M. M. Amini, O. Sadeghi, F. Omid, A. Bagheri et M. Salarian, *Food. Chem.*, **173**, 2015, 1207.

[209]: J. Goscianska, A. Olejnik et R. Pietrzak, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2014, 347.

[210]: D.H. C-Alvarado, R. O-Perez, R. L-Ramos et J. R-Utrilla, *J. Colloids. Interfc. Sci.*, **436**, 2014, 276.

[211]: M. Anbia et N. K. Khataei, *Chem. Engineering. Research. Design.*, **90**, 2012, 975.

[212]: C-C. Huang et S-C. Shen, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.*, **44**, 2013, 89.



CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

II.1. Préparation des Matériaux :

II.1.1 Produits utilisés :

Les produits employés au cours de cette étude ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1. Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produits	Fournisseurs	Pureté (%)	Caractéristiques	
			Masse molaire (g/mole)	Densité
Pluronic P123 (POE) ₂₀ (POP) ₇₀ (POE) ₂₀	Aldrich	80	5800	/
Tetraéthyl Orthosilicate TEOS	Aldrich	98	208,33	1,382
Aluminate de Sodium NaAlO ₂	Riedel-de Haën	/	81	/
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	Aldrich	97	98,08	1,84
Acide chlorhydrique HCl	Riedel-de Haën	32	36,46	1,16
Hydroxyde de sodium NaOH	Aldrich	≥97	40	/
Hydroxyde de tetrapropylammonium TPAOH ((C ₃ H ₇) ₄ NOH)	Aldrich	98	208,33	1,382
Ethanol C ₂ H ₅ OH	Aldrich	>99,8	46,07	1,3611
Sucrose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sigma	/	342,3	/
3-Mercaptopropyl triméthoxysilane HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Aldrich	95	196,34	1,039
3-Aminopropyl triméthoxysilane H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Aldrich	97	179,29	1,027
[Amino-éthylamino] propyltriméthoxysilane (CH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	Aldrich	≥ 80	222,36	1,019
Toluène C ₇ H ₈	Sigma-Aldrich	99,9	92,14	0,866

Produits	Fournisseurs	Pureté (%)	Caractéristiques	
			Masse molaire (g/mole)	Densité
Nitrate de cadmium tetrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,999	308,47	/
Nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,999		/
Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99	331,20	/
Nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,95	404,00	/
Nitrate de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,999	187,56	/
Nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98	297,49	/
Nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,999	291,03	/

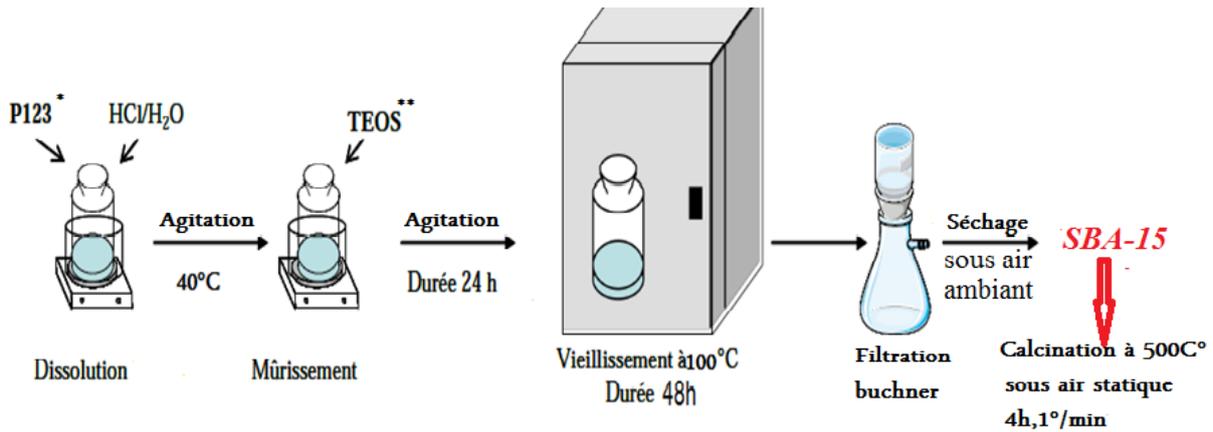
II.1.2 Préparation des matériaux mésoporeux :

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

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé comme suit [1]:

Une quantité du tribloc copolymère (Pluronic 123) est additionnée à une solution d'acide chlorhydrique 2M. Ce mélange est mis sous agitation à température de 40°C. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (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.



P123: poly(oxyde d'éthylène)20-poly(oxyde de propylène)70-poly(oxyde d'éthylène)20
TEOS: Tétraéthylorthosilicate

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 soit le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), soit le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) ou l'Aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) est préparé selon le mode opératoire décrit dans la littérature [2]:

Une quantité de SBA-15 calciné et séché préalablement sous vide à 110°C est mise en contact avec 25 ml de toluène contenant une certaine masse de l'organosilane choisi. Le mélange est mis sous agitation pendant 24h 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 résultants sont dénommés comme suit : **SBA-15(SH)**, **SBA-15(NH)** et **SBA-15(NNH)** qui sont les matériaux SBA-15 fonctionnalisés respectivement par le MPTMS, l'APTMS ou l'AEAPTMS.

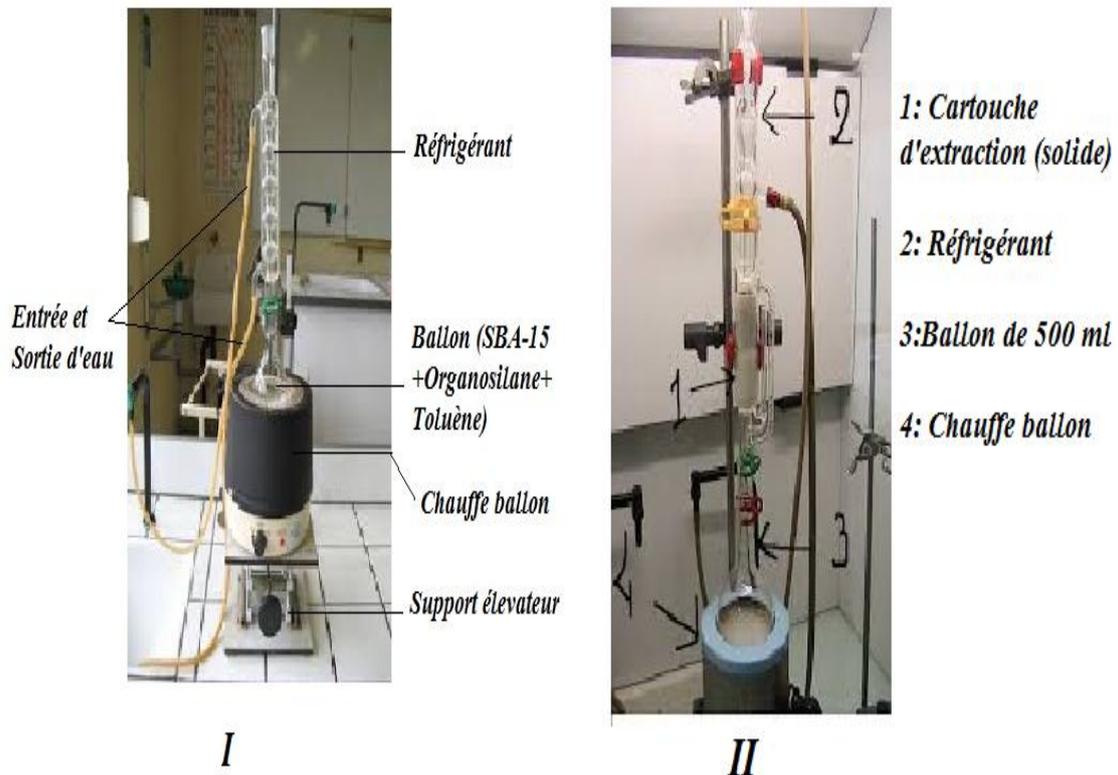


Figure II.2. Synthèse à reflux des matériaux SBA-15 organofonctionnalisés (I) et Extraction par soxhlet (II) [2].

C. Préparation de matériau MFI-SBA-15 :

Le matériau MFI-SBA-15 a été préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ (OE : oxyde d'éthylène; OP : oxyde de propylène), en milieu acide. Le protocole décrit par Huan et al. [3] se fait en deux étapes dont la première est la préparation de la solution des nanoparticules de la zéolithe ZSM-5 (Figure I.3) qui consiste à faire dissoudre 0,08g d'aluminate de sodium ($NaAlO_2$) dans 12 ml d'eau déionisée. On ajoute goutte à goutte 6 ml d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) puis 5,6 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS). La solution résultante est mise sous agitation durant 10 à 15 minutes, puis transférée dans des autoclaves en Téflon qui sont ensuite mis à l'étuve à 100°C durant 3h, c'est le précurseur MFI.

La deuxième étape est résumée comme suit : 2,4 g de tribloc copolymère P123 sont dissouts dans une solution fortement acide de HCl (10M) à laquelle est ajouté le précurseur MFI. Le mélange est mis sous agitation dans des autoclaves en Téflon à 40°C pendant 24h, ensuite, les autoclaves sont mis dans une étuve pendant 24h à 100°C (Figure II.4).

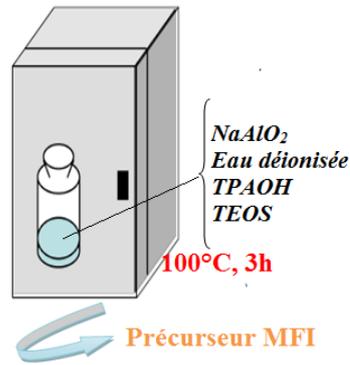


Figure II.3. Synthèse du précurseur de MFI [3].

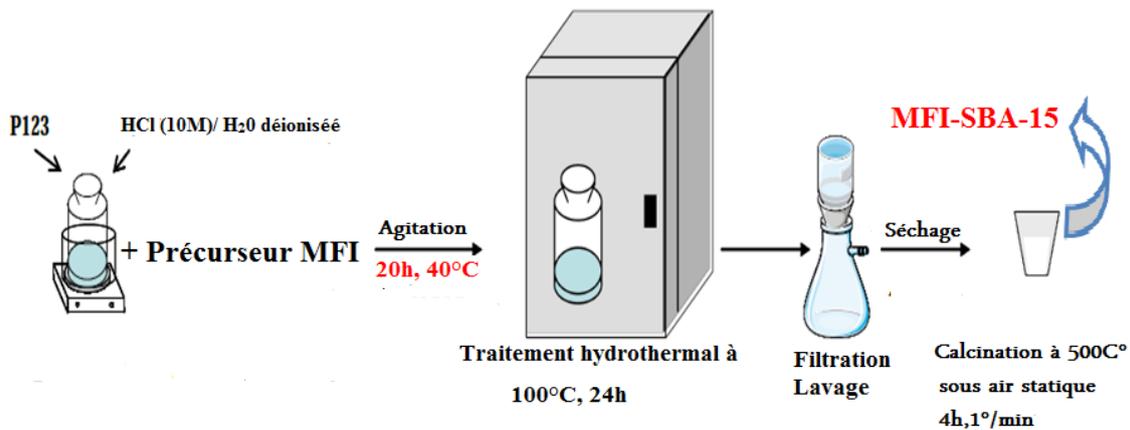


Figure II.4. Protocole de synthèse de matériau MFI-SBA-15 [3].

D. Préparation de CMK-3 par réplique de la SBA-15 et la MFI-SBA-15 :

Le carbone mésoporeux CMK-3 est préparé selon le protocole décrit par Ryoo et al. [4]. Dans un premier lieu, 1g de SBA-15 calciné est mis en contact avec 1,25 g de sucrose dissouts dans 0,14 g de H₂SO₄ dans 5 g de H₂O. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 6h ensuite la température est augmentée à 160°C et maintenue pendant 6h. Cette étape est répétée avec l'ajout d'une autre quantité de sucrose (0,8 g), 0,09 g de H₂SO₄ et 5 g de H₂O. La carbonisation est complétée par pyrolyse à 900°C sous N₂ pendant 6h. Après pyrolyse, le composite carbone/Silice ainsi obtenu est traite avec de l'acide hydrofluorhydrique HF 5w% à température ambiante pour éliminer le template. Le carbone est obtenu après filtration, lavage avec de l'éthanol et séchage à 120°C. Les deux types de carbone obtenu sont dénommés

comme suit : CMK-3-(SBA-15) et CMK-3-(MFI-SBA-15) et qui correspondent au CMK-3 préparé respectivement par réplique de la SBA-15 et la MFI-SBA-15.

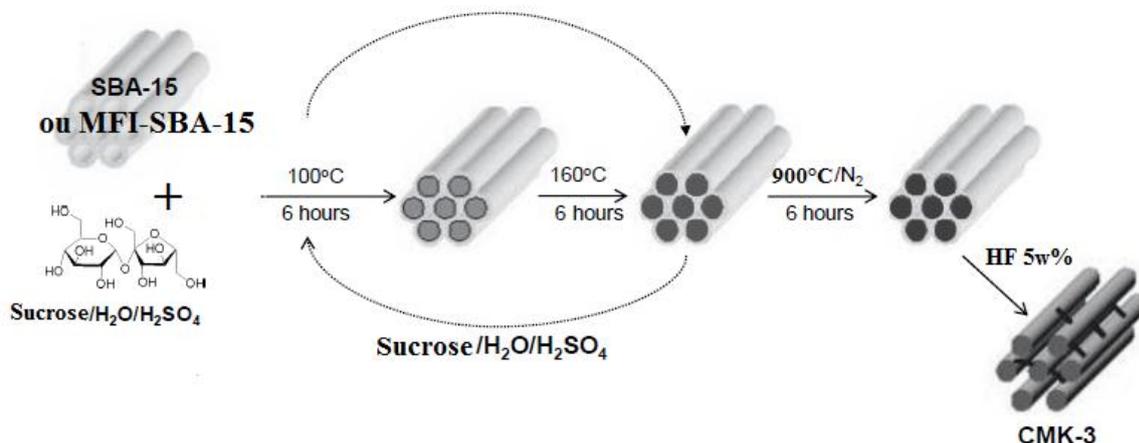


Figure II.5. Synthèse de CMK-3 par réplique de SBA-15 ou MFI-SBA-15 via une méthode de nanocasting [4].

II.2. Techniques Expérimentales

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- diffraction des rayons X (DRX).
- adsorption-désorption d'azote,
- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).
- RMN ²⁹Si, RMN ¹H ²⁹Si, RMN ¹³C et ²⁷Al,
- analyses thermogravimétriques ATG et thermogravimétriques dérivées ATD

La concentration des métaux en solution avant et après adsorption sur les matériaux préparés a été déterminée par absorption atomique.

II.2 .1. Diffraction des Rayons X :

a) Principe

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Elle consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X émis par une source fixe sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support (Figure II.6). Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de

Bragg suivante:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

où θ est l'angle de diffraction, d_{hkl} (nm) la distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl) et λ (nm) et n (nombre entier) sont, respectivement, la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre qui est généralement utilisée) et l'ordre de diffraction.

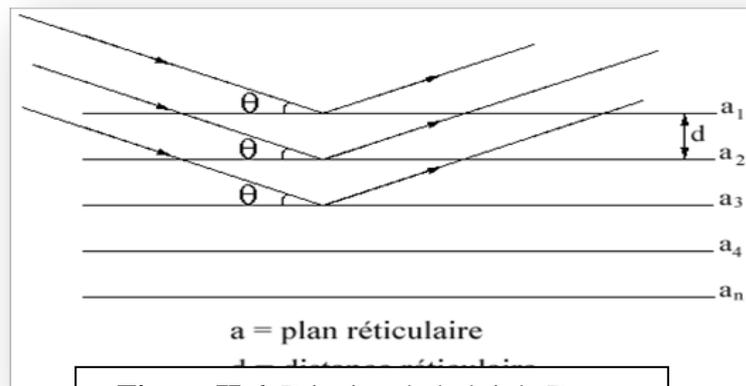


Figure II.6. Principe de la loi de Bragg

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux.

b) Analyse

Toutes nos analyses DRX ont été faites en utilisant un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000 équipé d'une anticathode de cuivre (Cu $K\alpha$) dans le mode normal. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant :

$$2\theta(^{\circ}) \left\{ \begin{array}{l} 0,5-2^{\circ} \\ 10-60^{\circ} \end{array} \right. , \text{ Pas en } 2\theta \left\{ \begin{array}{l} 0,01^{\circ} \\ 0,04^{\circ} \end{array} \right. \quad \text{et temps de pose : 1s}$$

II.2.2. Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET):

L'adsorption-désorption d'azote à 77K est une des techniques les plus utiles pour caractériser les matériaux mésoporeux. Elle permet de connaître la surface spécifique, la taille des pores, le volume poreux et même d'obtenir de l'information sur la texture. Toutes ces informations sont

indispensables étant donné que les propriétés catalytiques ont un grand rapport avec la surface accessible, l'adsorption et la diffusion des réactifs et des produits au cours d'un test catalytique. La quantité d'azote physisorbée à température constante (-196°C) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression.

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis obtenue donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Selon la classification de l'IUPAC il existe 6 types d'isothermes de physisorption et 4 boucles d'hystérésis (Figure II.7) [5]. L'isotherme de type **I** correspond à des matériaux microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm. En effet, 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 à des solides non poreux ou macroporeux pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type **III** est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type **II**, faibles valeurs de pressions relatives P/P_0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible. Les isothermes de type **IV** et **V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm (mésopores) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. La différence de pression entre le remplissage d'un pore et sa vidange est due à l'énergie nécessaire pour former un ménisque dans un pore plus important que celle qu'il faut pour le détruire. Le type **V** est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

Les isothermes à marche du type **VI** sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

Dans la même figure apparaissent les quatre boucles d'hystérésis typiques retenues associées aux différentes formes de pores. La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par

l'hystérésis de type H2. Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.

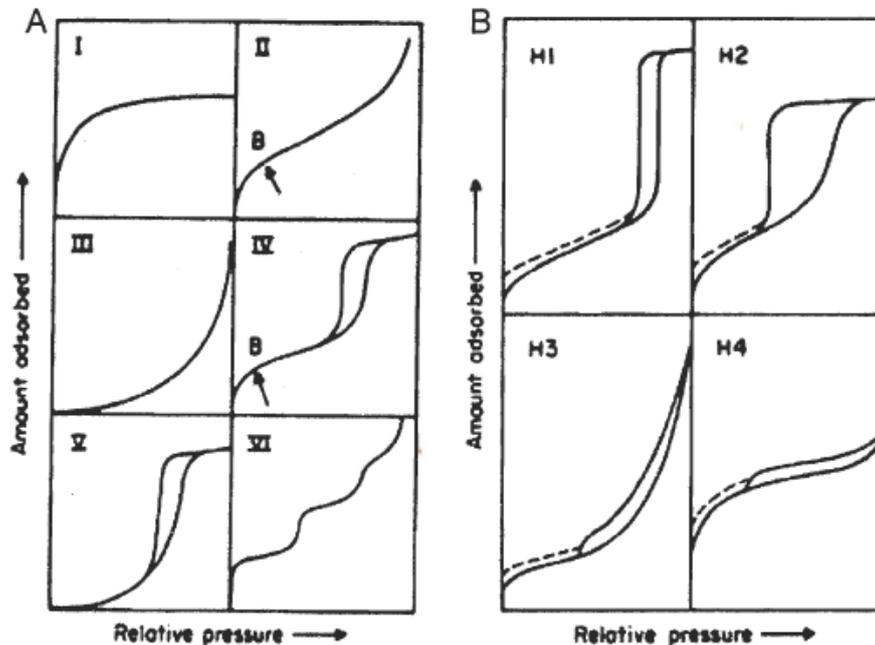


Figure II.7. Les six types d'isothermes d'adsorption (A) et les quatre boucles d'hystérésis (B) selon la classification de l'IUPAC [5].

a) Détermination des surfaces spécifiques

Grace à la théorie développée en 1938 par Brauauer, Emmett et Teller, BET, les surfaces spécifiques des matériaux macroporeux et mésoporeux ou finement divisés sont déterminées [6]. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- ↯ tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes,
- ↯ les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables,
- ↯ ces interactions diminuent de façon importante à partir de la deuxième couche adsorbée.

La surface spécifique est ensuite déterminée à partir de la partie linéaire de l'isotherme dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_o < 0,35$) ; l'expression linéarisée est la suivante :

$$P / [V(P_o - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_o \quad (3)$$

Où P : Pression d'équilibre,

P_o : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

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

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat,

C : Constante liée aux chaleurs d'adsorption (Q_{ads}) et de liquéfaction (Q_{liq}) de l'adsorbat.

Le tracé de $P/[V(P_o-P)]$ en fonction de P/P_o permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha+\beta)$ avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad (4)$$

Où m : masse du solide analysée,

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($16,2 \text{ \AA}^2$ pour N_2),

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

V_M : volume molaire $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Dans le cas de l'azote, l'équation (4) devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,3 V_m \quad (5)$$

b) Détermination de la répartition poreuse ou distribution de la taille des pores:

L'étude des solides mésoporeux est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation de l'adsorbat et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_o = -f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R T r_K \quad (6)$$

Avec γ : tension superficielle de l'adsorbat à la température T ,

$r_K = r_p - t$; r_p : rayon du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée et r_K : rayon de Kelvin,

R : constante des gaz parfaits,

θ : angle de contact (pris égal à zéro),

V : volume molaire du liquide (condensat),

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour tenir compte de facteurs telles que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur t doivent être calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5. (5 / \log P/P_0)^{1/3} \quad (7)$$

ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log P/P_0)]^{1/2} \quad (8)$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Différentes méthodes de calcul ont été proposées dans la littérature, la méthode BJH [7] du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée.

Le principe de la méthode BJH est simple [8]. Il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois :

- de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.
- et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Avant d'effectuer les mesures d'adsorption d'azote, l'échantillon subit un prétraitement afin de libérer les pores d'impuretés et d'eau adsorbée. Pour ce faire, un dégazage sous vide à 400°C est effectué pendant une nuit précédant l'analyse.

c) Analyse

Toutes les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ présentées dans ce manuscrit sont réalisées à l'aide d'un appareil de type ASAP 2010 à la température de l'azote liquide. Les traitements de dégazage, faits préalablement avant l'analyse, sont effectués sous vide à 250°C afin d'éliminer toutes traces d'humidité ou de composés pouvant bloquer les pores des matériaux.

II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

a. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching ν (élongation) et bending δ (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon, et en plus elle est considérée comme une technique complémentaire de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) d'après une étude in situ de la formation de mésophase de type MCM-41 [9] concernant la caractérisation des bandes de vibrations Si-O internes du réseau silicique.

b. Analyse

Les spectres IR des matériaux préparés sont enregistrés entre 4000-400 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier modèle de type Perkin Elmer fonctionnant avec le logiciel OPUS. Les pastilles sont préparées avec du bromure de potassium avec un rapport échantillon/KBr d'environ 2%.

II.2.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide, RMN, est une technique extrêmement riche et puissante qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Elle consiste à observer, dans un champ magnétique intense, la réponse de certains atomes à un champ radio fréquence.

a. Principe

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants. Seuls les noyaux de spin non nul peuvent être étudiés en RMN, les plus courants étant ceux de spin $\frac{1}{2}$.

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux ont la même énergie. En présence d'un champ magnétique, les spins auront des niveaux d'énergie différents ce qui permet l'absorption ou l'émission d'énergie dans le domaine des radiofréquences.

La fréquence exacte de résonance des spins dépend essentiellement du noyau étudié et de l'intensité du champ magnétique. Elle varie légèrement en fonction de l'environnement du noyau étudié, car le nuage électronique autour de l'atome considéré constitue un écran magnétique. De la mesure de la constante d'écran, on peut déduire quels sont les voisins de l'atome observé. Une bonne résolution du spectre peut donner des informations sur le nombre des sites cristallographiques non équivalents.

Dans un cristal bien ordonné, chaque site cristallographique non équivalent donne lieu, en théorie, à une résonance distincte ; lorsque les environnements sont très similaires, il peut, en effet, y avoir des recouvrements.

Etant donné que les fréquences de résonance sont différentes selon le champ magnétique appliqué, qui est lui-même dépend du spectromètre utilisé, les réponses des analyses en RMN sont sous forme des signaux recueillis exprimés en terme de déplacement chimique δ (ppm) par rapport à une référence :

$$\delta = \frac{(\text{fréquence de résonance} - \text{fréquence de résonance de la référence})}{\text{fréquence du spectromètre}} \cdot 10^6$$

Soit :

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{\text{ref}}) \cdot 10^6}{\nu_0} \quad (9)$$

Dans le cas des solides, il existe des interactions anisotropes supplémentaires (qui sont moyennées à 0 par le mouvement brownien en solution) : le couplage dipolaire, et l'anisotropie de déplacement chimique. Leur forte intensité peut masquer complètement les informations anisotropes habituellement recherchées: le déplacement chimique. Rappelons que le couplage dipolaire est l'interaction directe entre les dipôles magnétiques, à travers l'espace. Son intensité étant inversement proportionnelle au cube de la distance entre les noyaux, elle devient prépondérante dans les solides. Elle conduit à une distribution large de

déplacements chimiques qui élargit les raies. La rotation très rapide de l'échantillon à l'angle magique par rapport au champ magnétique (54,7° Magic Angle Spinning, MAS) permet de l'éliminer en grande partie.

Pour chaque orientation du cristallite par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique d'un atome donné, prendra une valeur différente : c'est l'anisotropie de déplacement chimique (ou CSA, Chemical Shift Anisotropy). Dans un échantillon de poudre, on a la somme de toutes les orientations possibles pour les cristallites, donc des raies larges, surtout si la symétrie est faible autour du noyau considéré. Là encore, la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS Magic-Angle Spinning) permet de moyenniser cette interaction. Si la vitesse de rotation n'est pas suffisante par rapport au CSA, on observe la bande centrale accompagnée d'un ensemble de bandes de rotations d'autant plus intenses que le CSA (et donc l'asymétrie autour du noyau étudié) est important. L'étude du CSA peut donner des informations sur la géométrie d'une molécule.

b. Analyse

La caractérisation des matériaux mésoporeux par RMN-RAM a été effectuée à l'aide d'un spectromètre type Bruker Avance DSX 400. Pour les spectres RMN ^{29}Si les conditions d'acquisition sont :

- fréquence 5 kHz
- temps de cycle 300 s
- nombre d'acquisitions 2048
- pulse $\pi/2$
- durée de pulse 2,2 μs

Et celles de RMN de ^{29}Si CPMAS sont les suivantes :

- fréquence 5 kHz
- temps de cycle 3 s
- nombre d'acquisitions 2048
- pulse $\pi/4$
- durée de pulse 3,2 μs .

Le déplacement chimique δ (ppm) est défini par rapport au tétraméthylsilane.

II.2.5. Analyses Thermique Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG) :

a. Principe

Cette technique analytique permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique des composés. Ces dernières s'accompagnent souvent d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) et parfois d'une perte de masse. L'échantillon et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. Un système de thermocouples permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence. L'analyse est effectuée en montée de température. La différence de masse entre l'échantillon et une référence inerte permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon (ATG) tandis que la différence de température permet de mesurer les changements d'état physico-chimique (ATD). L'ATD permet de caractériser et de quantifier des espèces chimiques, de mesurer le point d'ébullition ou de fusion de la substance, de suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces chimiques et d'observer les phénomènes de cristallisation de certains produits.

b. Analyse

Les analyses simultanées ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 sous un flux d'air de 75 mL/min et avec une rampe de température de 10°C/min jusqu'à 550-1000°C. Pour chaque analyse, la prise d'essai est d'environ 20 mg.

II.2.6. Analyse par Absorption Atomique

a. Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. C'est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons) de fréquence bien définie.

L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome donné n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_i et le niveau E , après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :

$$\nu = E - E_i / h \quad (10)$$

, avec h est la constante de Planck.

La faculté qu'ont les atomes d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée est le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre des atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée. L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme " *absorbance*" A , liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l c \quad (11)$$

Avec ϵ : 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.

Donc, l'absorbance A , d'après cette équation, est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

Généralement, un spectromètre d'absorption atomique comprend :

- une source génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse,
- une source d'atomisation : flamme, four en graphite,
- un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau,
- un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure.

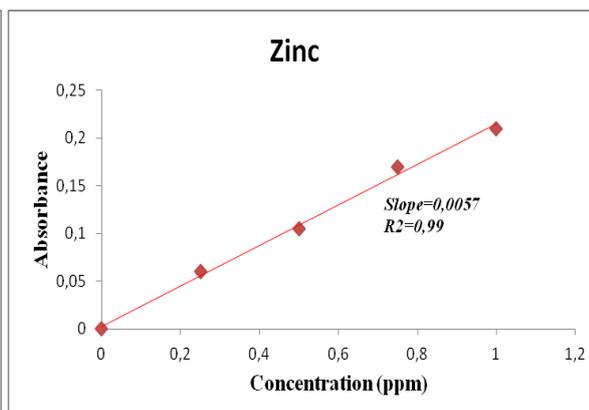
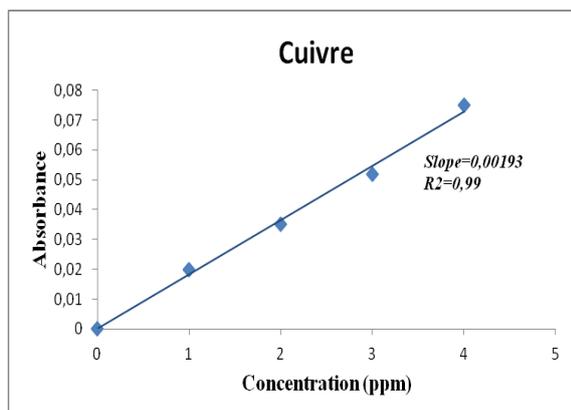
Les lampes à cathode comportent une anode et cathode en forme de cavité cylindrique contenant l'élément dont on veut obtenir le spectre d'émission. On utilise le spectre d'émission de l'élément à doser, puisqu'un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre. Quant à la cellule d'absorption composée d'un nébuliseur et d'un bruleur, l'échantillon en solution est aspiré à travers d'un capillaire par le nébuliseur, pulvérisé en un aérosol constitué de fines gouttelettes. L'aérosol formé est ensuite conduit, après mélange avec le gaz comburant (air), jusqu'à la flamme du bruleur.

b. Analyse

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300 (Figure II.8) en utilisant une lampe à cathode creuse et un courant d'exploitation de 5-50mA. Avant de commencer nos analyses, nous avons effectué une série des courbes d'étalonnage (Figure II.9) de chaque type d'élément métallique ainsi que les paramètres de mesure et qui sont représentés dans le Tableau II.2. Les solutions standards ont été préparées avant chaque mesure selon les conditions de l'analyse telles que le slit (Sensibilité) et le maximum de linéarité pour chaque ion métallique.



Figure II.8 : Photo d'un Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300.



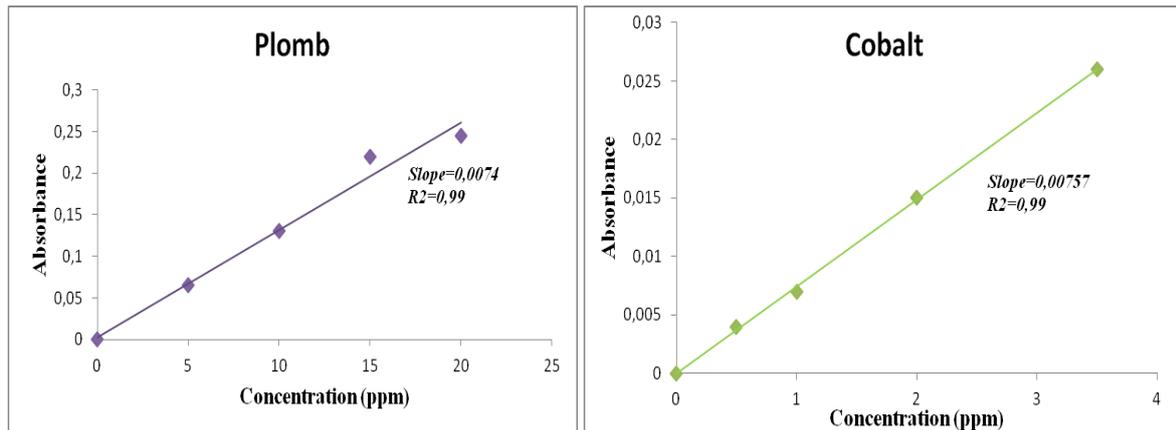


Figure II.9 : Courbes d'étalonnage des ions Cu (II), Zn (II), Pb (II) et Co (II).

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

Ion Métallique	Maximum de linéarité (ppm)	Slit (Sensibilité) (nm)	Longueur d'onde λ (nm)	S.S I* (ppm)	S.S II* (ppm)	S.S III* (ppm)	S.S IV* (ppm)
Cd	2,0	0.2	326,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Ni	2,0		341,5	0,5	1,0	1,5	2,0
Pb	20,0		405,8	5	10	15	20
Zn	1,0		213,9	0,25	0,5	0,75	1,0
Cu	5,0		327,4	1,0	2,0	3,0	4,0
Co	3,5		345,4	0,5	1,0	2,0	3,5
Fe	6,0		372,0	2,0	3,0	4,0	5,0

* : les solutions standards.

Références.

- [1]: D.Zhao , J.Feng , Q.Huo , N.Melosh ,G.H. Frederickson , B.F .Chmelka and G.D. Stucky, Science., **279** , 1998, 548.
- [2]: L.Mercier et J.P.Pinnavaia, Environ. Sci. Technol., **32**, 1998, 2749.
- [3]: Y. Huan, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X.Yang, S. Wu, N. Li et F S. Xiao, Micro. Meso. Mater., **57**, 2003,191.
- [4]: S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna et O. Tarasaki, J. Am. Chem. Soc., **122**, 2000, 10712.
- [5]: A. F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm., **18**, 1756, 120.
- [6]: S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1938, 309.
- [7]: E. P. Barrett, L G. Joyner et P. P. Halende, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, 373.
- [8]: A. J. Lecloux; dans “Catalysis Science and technologie », springh-verlag Eds., **2**, 1981, 171.
- [9]: V. L. Zholobenko, S.M.Holues, C. S. Cundy et J. Duyers, Micro. Meso. Mater., **11**,1997, 83.



CHAPITRE III

*CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX
MÉSOPOREUX HYBRIDES ET
CARBONÉS*



LCSCO

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

III.1. Introduction :

A l'aide de plusieurs techniques telles que, la diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{13}C et analyses thermogravimétriques ATG et thermogravimétriques dérivées DTG, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale d'une part de matériaux mésoporeux hybrides en fonction de la nature de la fonction organique et d'autre part du carbone mésoporeux en fonction de l'agent structurant.

III.2. Etude par diffraction des Rayons X :

A. Matériaux mésoporeux SBA-15 et matériaux mésoporeux hybrides SBA-15 (SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH):

Le diffractogramme du matériau SBA-15 présenté dans la Figure III.1, montre la présence de trois pics qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale (Figure III.2) [1]. La comparaison des diffractogrammes de la SBA-15 et des matériaux mésoporeux hybrides, siliciques organofonctionnalisés par le 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane (*SBA-15 (SH)*), le 3-Aminopropyl triméthoxysilane (*SBA-15(NH)*) et l'Amino-ethylamino propyltriméthoxysilane (*SBA-15(NNH)*) (figure III.1) montre que la structure de la SBA-15 est maintenue après sa fonctionnalisation par le mercaptopropyltriméthoxysilane. A l'inverse, les matériaux fonctionnalisés par les 2 types d'amine ne présentent pas d'ordre à longue distance. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Bois et al. [2]. En effet ces auteurs ont préparé par synthèse directe une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des organosilanes en utilisant le dodécylamine comme agent structurant et ils ont reporté que les matériaux thiolés conservent la structure du matériau contrairement aux matériaux aminés qui ne présentent pas d'ordre à longue distance. Ces résultats sont expliqués par la formation de liaison hydrogène entre les groupes amino et silanol ; la forte interaction entre $\text{SiO}^- \dots \text{H}^+\text{NH}_2^-$ peut entraîner la formation de structure cyclique qui occupe une plus grande place dans la structure poreuse. Dans le cas des matériaux thiolés il n'y a pas de liaison hydrogène entre les groupements thiol et silanol et l'organisation de la silice est préservée.

Les paramètres structuraux de la *SBA-15* et *SBA-15(SH)* sont regroupés dans le Tableau III.1.

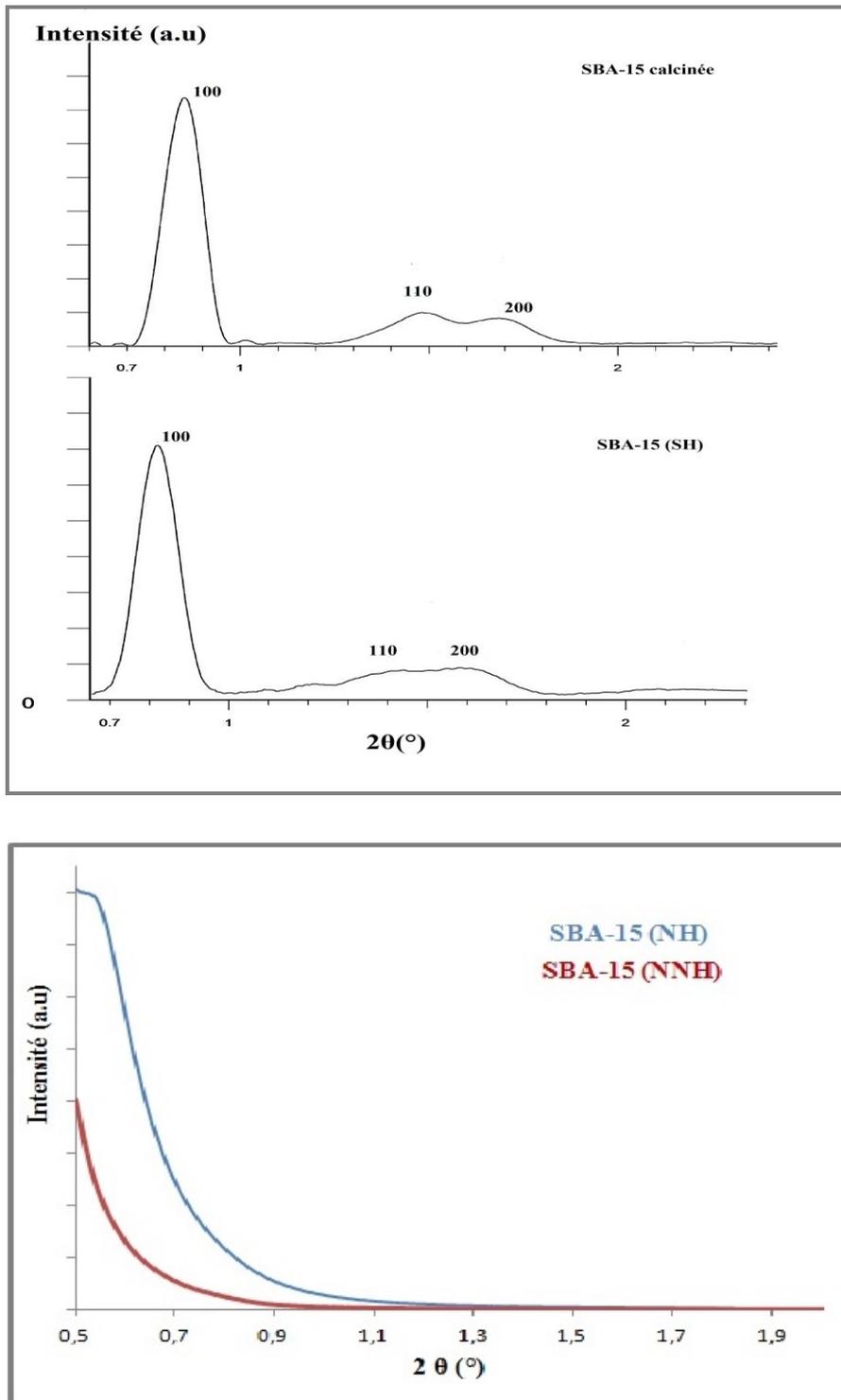


Figure III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

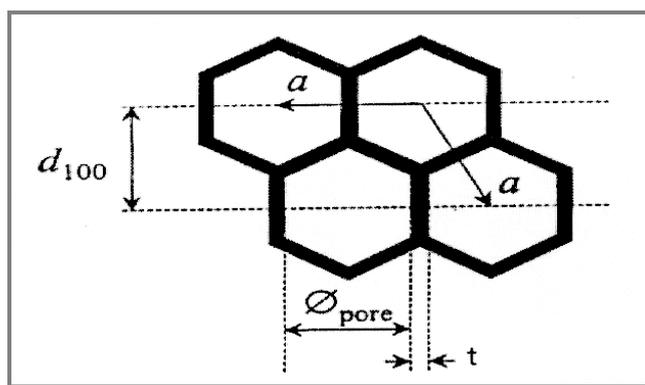


Figure III.2. Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux (Φ_{pore}) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.

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

Matériau	d_{100} (nm)	Paramètre de maille a (nm)
SBA-15	10,44	12,05
SBA-15(SH)	10,77	12,43

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

Le tableau III.1 montre une légère augmentation du paramètre de maille après fonctionnalisation du matériau purement silicique SBA-15 par le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane. La légère augmentation du paramètre de maille pourrait s'expliquer par le gonflement de la maille suite à la présence de l'organosilane thiolé résiduel qui n'a pas été complètement éliminé par extraction à l'éthanol.

B. Matériaux carbonés mésoporeux CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) :

Le carbone mésoporeux CMK-3 a été synthétisé selon 2 protocoles :

- ✓ par réplique de la SBA-15
- ✓ par réplique de la MFI-SBA-15

Le matériau MFI-SBA-15 a été préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20}$ (OE : oxyde d'éthylène; OP : oxyde de propylène), en milieu acide et en utilisant l'aluminate de sodium comme source d'aluminium. La Figure III.3 présente le diffractogramme de ce matériau qui montre la présence des trois pics de diffraction indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale. La présence des raies secondaires 110 et 200 indique un agencement

régulier des canaux dans l'espace. D'autre part la raie 100 est intense et étroite ce qui met en évidence la régularité de la taille des pores. D'autre part, la diffraction des rayons X pour des valeurs 2θ supérieures à 5° exclue la présence de phase zéolithique et montre la présence d'un anneau de diffusion ce qui caractérise la propriété amorphe des parois. L'étude par diffraction des rayons X montre clairement que le matériau MFI-SBA-15 est purement mésoporeux. Ce résultat peut être attribué à la forte acidité du milieu lors de la seconde étape de la synthèse dans laquelle prévient la formation de la phase zéolithique [3].

La comparaison des diffractogrammes de la figure III.3 montre que le CMK-3(SBA-15) possède un ordre à longue distance tout comme l'agent structurant SBA-15 utilisé pour la synthèse de ce matériau. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [4-12].

A l'inverse le CMK-3(MFI-SBA-15) ne possède pas d'ordre à longue distance contrairement à l'agent structurant MFI-SBA-15 utilisé pour la synthèse de ce matériau. Ce résultat pourrait être attribué à la présence de l'aluminium intra-réseau dans la MFI-SBA-15 (paragraphe III.5B) contrairement à la SBA-15 qui est purement silicique. Ducrot Boisgontier [13] a reporté que la réplique carbonée de la MFI microporeuse ne présente pas de nanostructure organisée à cause de la faible ouverture du système poreux qui limite la diffusion du précurseur carboné au cœur du matériau et par là même la quantité de carbone infiltrée. L'absence d'organisation dans le CMK-3(MFI-SBA-15) ne peut pas être expliquée que par les limitations diffusionnelles du précurseur carboné au cœur du matériau MFI-SBA-15 puisque ce dernier est mésoporeux.

D'autre part, la diffraction des rayons X pour des valeurs 2θ supérieures à 5° montre la présence d'un anneau de diffusion ce qui caractérise la propriété amorphe des parois des 2 types de carbone mésoporeux.

Le tableau III.2 regroupe les caractéristiques structurales des carbones mésoporeux et celles des agents structurants utilisés pour leurs synthèses. Il est à noter que le paramètre de maille de la MFI-SBA-15 est plus élevé que celui de la SBA-15 ; ceci est attribué à la présence de l'aluminium dans le réseau de la MFI-SBA-15, la liaison Al-O ($1,75 \text{ \AA}$) étant plus longue que celle de Si-O ($1,60 \text{ \AA}$).

En outre le tableau III.2 montre que le CMK-3(SBA-15) a un paramètre de maille plus faible que celui de la SBA-15 ce qui est attribué à la contraction structurale du template pendant le

processus de réplcation [14,15]. Des résultats similaires ont été reportés par d'autres auteurs [16-19].

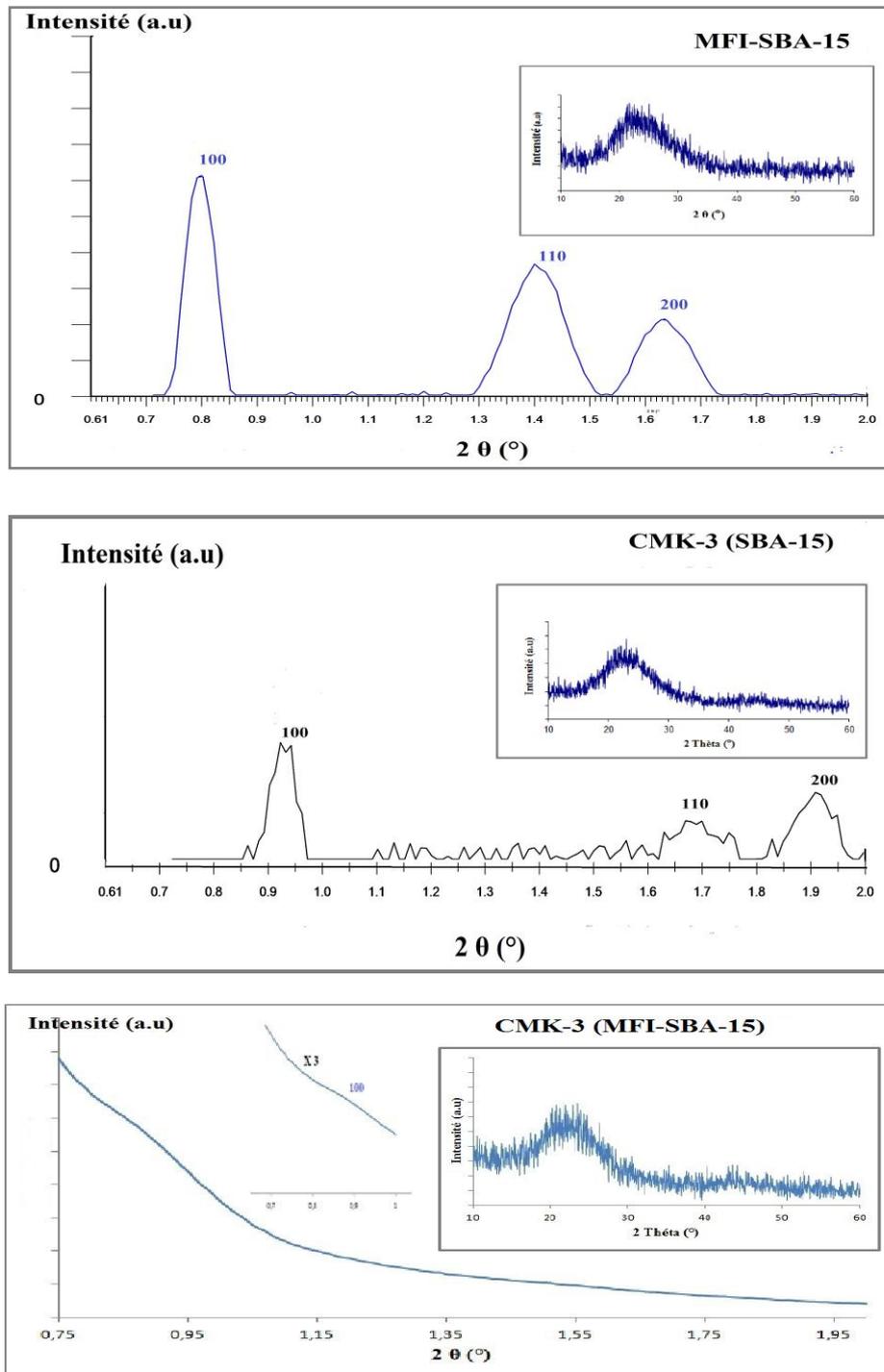


Figure III.3. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux MFI-SBA-15, CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15).

Tableau III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15 et MFI-SBA-15, CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15).

Matériau	d_{100} (nm)	Paramètre de maille a (nm)
SBA-15	10,44	12,05
CMK-3(SBA-15)	9,50	10,96
MFI-SBA-15	11,10	12,81
CMK-3(MFI)	-	-

III.3. Etude par adsorption-désorption de N_2 :

L'évolution texturale des matériaux mésoporeux obtenus soit après fonctionnalisation du matériau parent SBA-15, soit après réplique, a été suivie par adsorption-désorption d'azote à 77K des différents matériaux résultants. Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) et les distributions poreuses sont obtenues en utilisant la méthode de Barret, Joyner et Halenda, notée BJH (adsorption). Les courbes t-plot (volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée) sont également présentées.

A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) :

Les Figures III.4 et III.5 représentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution poreuse des matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH). Les caractéristiques texturales de ces matériaux sont regroupées dans le Tableau III.3. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [20], ces isothermes d'adsorption et désorption sont de type IV, ce type d'isothermes est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité du matériau natif SBA-15 et des matériaux hybrides. Il est important de noter que pour la SBA-15 et SBA-15(SH) le saut de condensation capillaire est abrupt, signifiant des tailles de pores homogènes, tandis que pour les matériaux SBA-15(NH) et SBA-15(NNH), le saut de condensation capillaire n'est pas aussi prononcé indiquant des tailles de pores moins homogènes ce qui est clairement montré par la distribution plus large de la taille des pores (figure III.5).

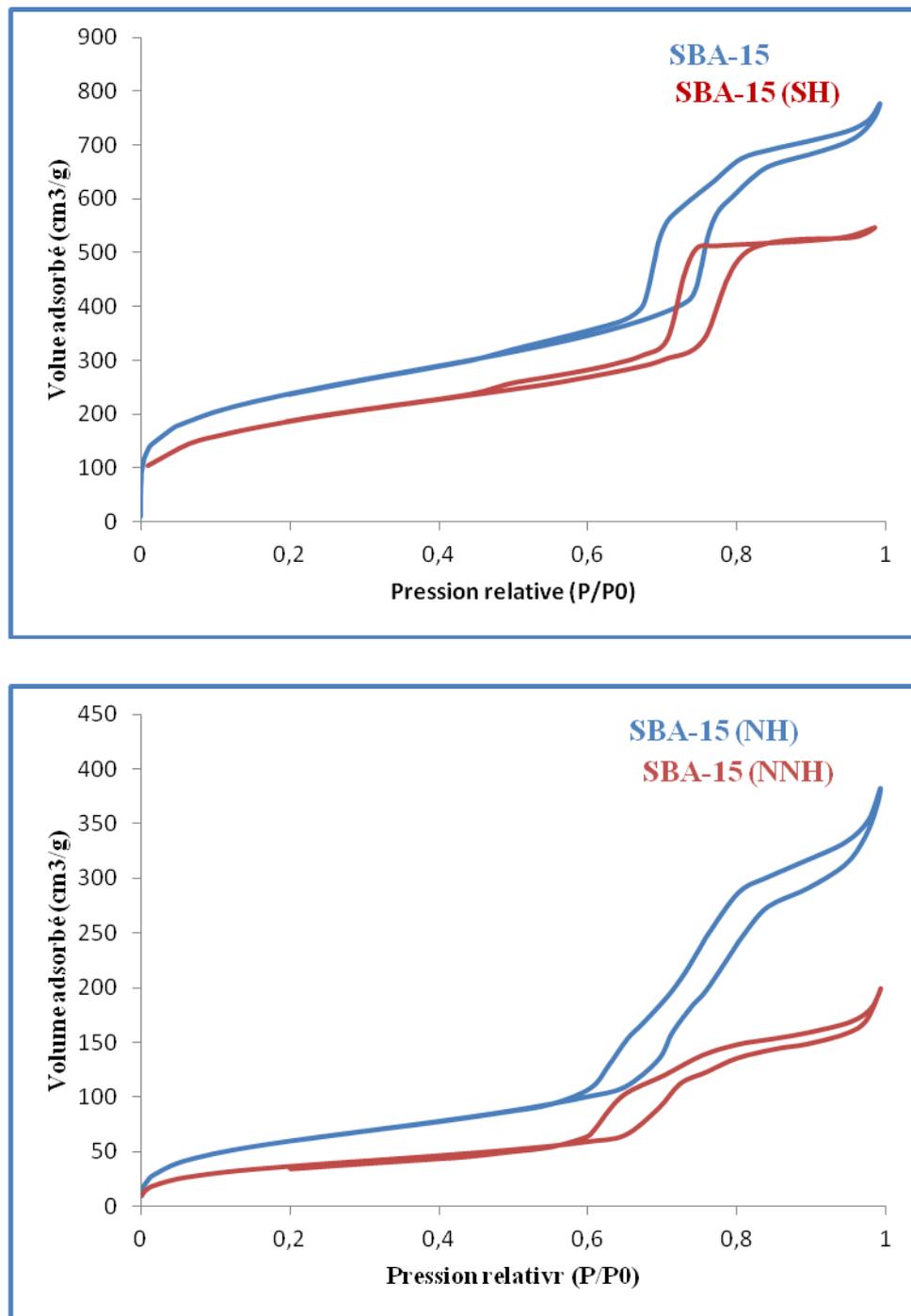


Figure III.4. Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux SBA-15 calciné sous air à 500°C, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

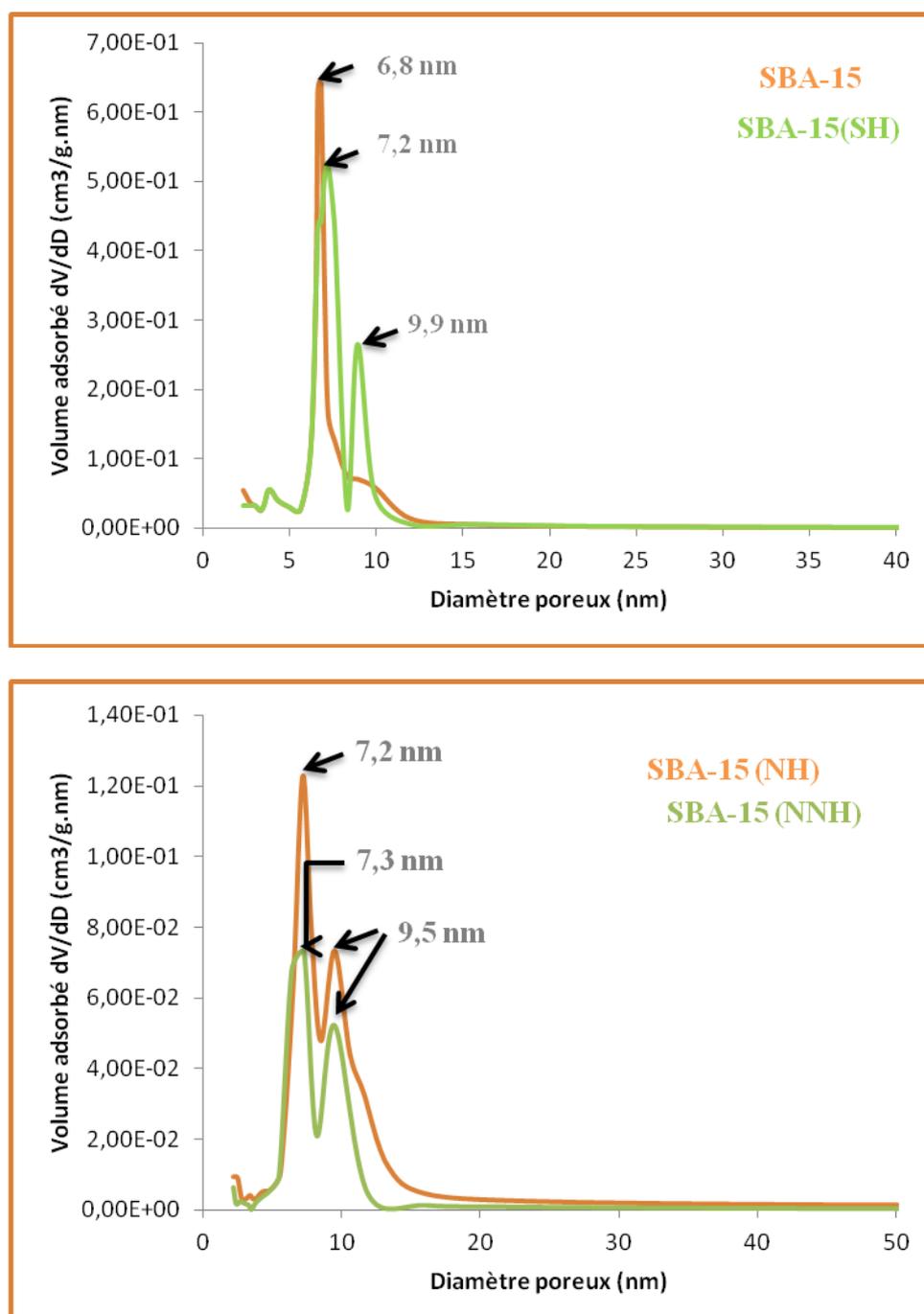


Figure III.5. Coubes de distribution poreuse déterminées par la méthode BJH (adsorption) des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

Tableau III.3. Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15, SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

Matériaux	SBA-15	SBA-15(SH)	SBA-15(NH)	SBA-15(NNH)
Surface spécifique BET (m²/g)	824	665	222	130
Volume poreux (BJH désorption) (cm³/g)	1,04	1,51	0,55	0,28
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	6,8	9,10	7,95	7,11
Volume microporeux (cm³/g)	0,12	0,091	0,0042	0,0060
d₁₀₀ (nm)	10,44	10,77	/	/
Paramètre de maille a (nm)^(a)	12,05	12,43	/	/
Epaisseur du mur t (nm)^(b)	5,25	3,33	/	/

(a) : paramètre de maille $a = 2 d_{100}/\sqrt{3}$; (b) : épaisseur du mur $t = a - \text{diamètre des pores}$

Le Tableau III.3 montre que les propriétés texturales de la SBA-15 sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs [1,21]. En outre, on constate une diminution de la surface spécifique de la SBA-15 après fonctionnalisation par les organosilanes ; il est important de noter d'une part que cette diminution est drastique après fonctionnalisation par les organosilanes aminés et d'autre part que la surface spécifique du matériau thiolé reste importante. Ces résultats montrent clairement l'effondrement partiel de la structure des matériaux aminés et la meilleure préservation de cette dernière pour les matériaux thiolés ce qui est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. La diminution drastique de la surface spécifique après fonctionnalisation par les organosilanes aminés a été également

reportée par d'autres auteurs [2,22-24]. Une diminution moins importante de la surface spécifique de la SBA-15 après fonctionnalisation par les organosilanes thiolés est en accord avec les résultats publiés par Liu et al. [24].

Les courbes t-plot des matériaux SBA-15, SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) représentées dans la figure III.6 ne passent pas par l'origine ce qui met en évidence la présence des micropores dans ces matériaux mésoporeux comme cela a été observé dans le cas du matériau SBA-15 [25,26]. Notons que les volumes microporeux sont moins importants pour les matériaux aminés (Tableau III.3).

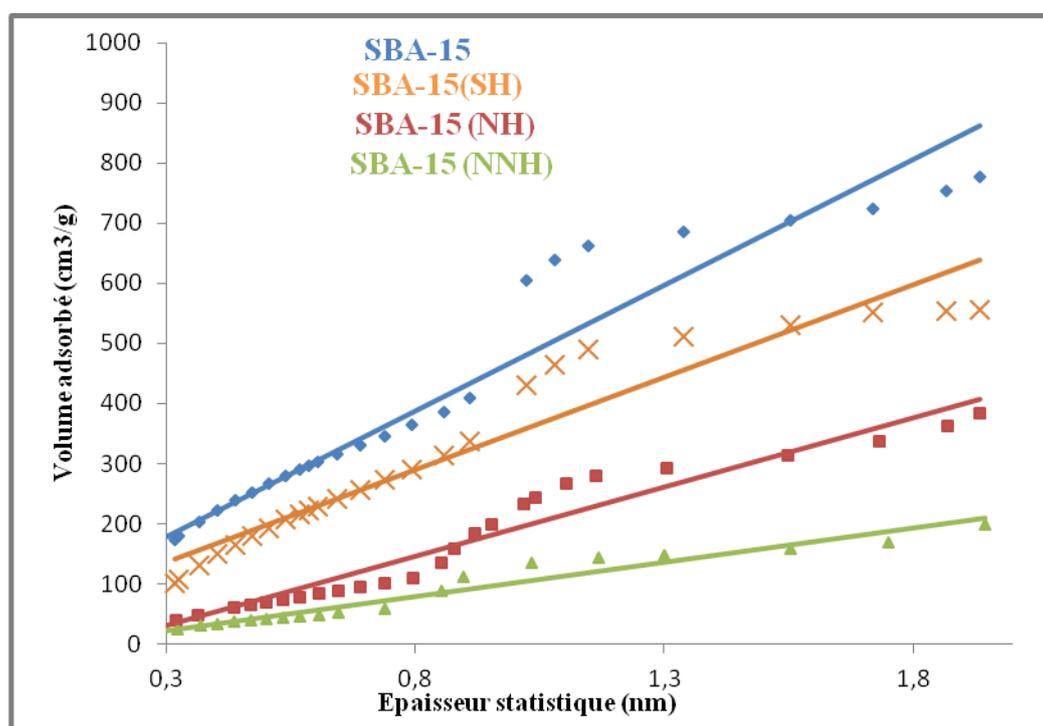


Figure III.6. Courbes t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

L'analyse élémentaire des matériaux organofonctionnalisés (tableau III.4) montre que les taux d'incorporation des fonctions aminées sont plus élevés que celui de la fonction thiolée ce qui pourrait expliquer l'effondrement partiel de leurs structures comparativement à celle du matériau thiolé.

Tableau III.4. Analyse élémentaire des matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

Matériaux	N (% massique)	S (% massique)	Taux d'incorporation (%)
SBA-15 (SH)	/	4,05	25
SBA-15 (NH)	3,50	/	40
SBA-15(NNH)	7,87	/	62

B. Matériaux carbonés mésoporeux CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) :

Les Figures III. 7 et III.8 représentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution poreuse des matériaux SBA-15, MFI-SBA-15, CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15). Les caractéristiques texturales de ces matériaux sont regroupées dans le Tableau III.5. La comparaison des isothermes d'adsorption-désorption d'azote montre que la structure mésoporeuse est préservée après réplique par les silices mésoporeuses SBA-15 et MFI-SBA-15, respectivement. Il faut cependant noter que pour les matériaux carbonés, le saut de condensation capillaire n'est pas aussi prononcé que celui des agents structurants SBA-15 et SBA-15-MFI, indiquant des tailles de pores moins homogènes ce qui est clairement montré par la distribution plus large de la taille des pores notamment pour le CMK-3(MFI-SBA-15) qui montre une bi-distribution des pores (figure III.8).

Le Tableau III.5 montre les propriétés texturales des carbones mésoporeux et de leurs agents structurants. Le CMK-3(SBA-15-MFI), en dépit de l'absence d'ordre à longue distance, présente une surface spécifique bien plus importante que son agent structurant ; un résultat opposé est observé pour le CMK-3(SBA-15). Pour le premier cas, l'acidité de l'agent structurant, l'aluminosilicate (SBA-15-MFI), pourrait expliquer l'exaltation de la surface spécifique en favorisant la polymérisation du carbone. Dans le second cas, la diminution de la surface pourrait s'expliquer par un dépôt limité du carbone dans les pores de la SBA-15 à cause des limitations diffusionnelles du précurseur carboné dans les pores moins larges de la SBA-15 (Tableau III.5), ainsi une partie du sucrose est sous forme amorphe et est produite à l'extérieur des pores [27]. Les courbes t des deux matériaux carbonés (figure III.9), tout

comme celles de leurs agents structurants, ne passent pas par l'origine ce qui met en évidence la présence des micropores.

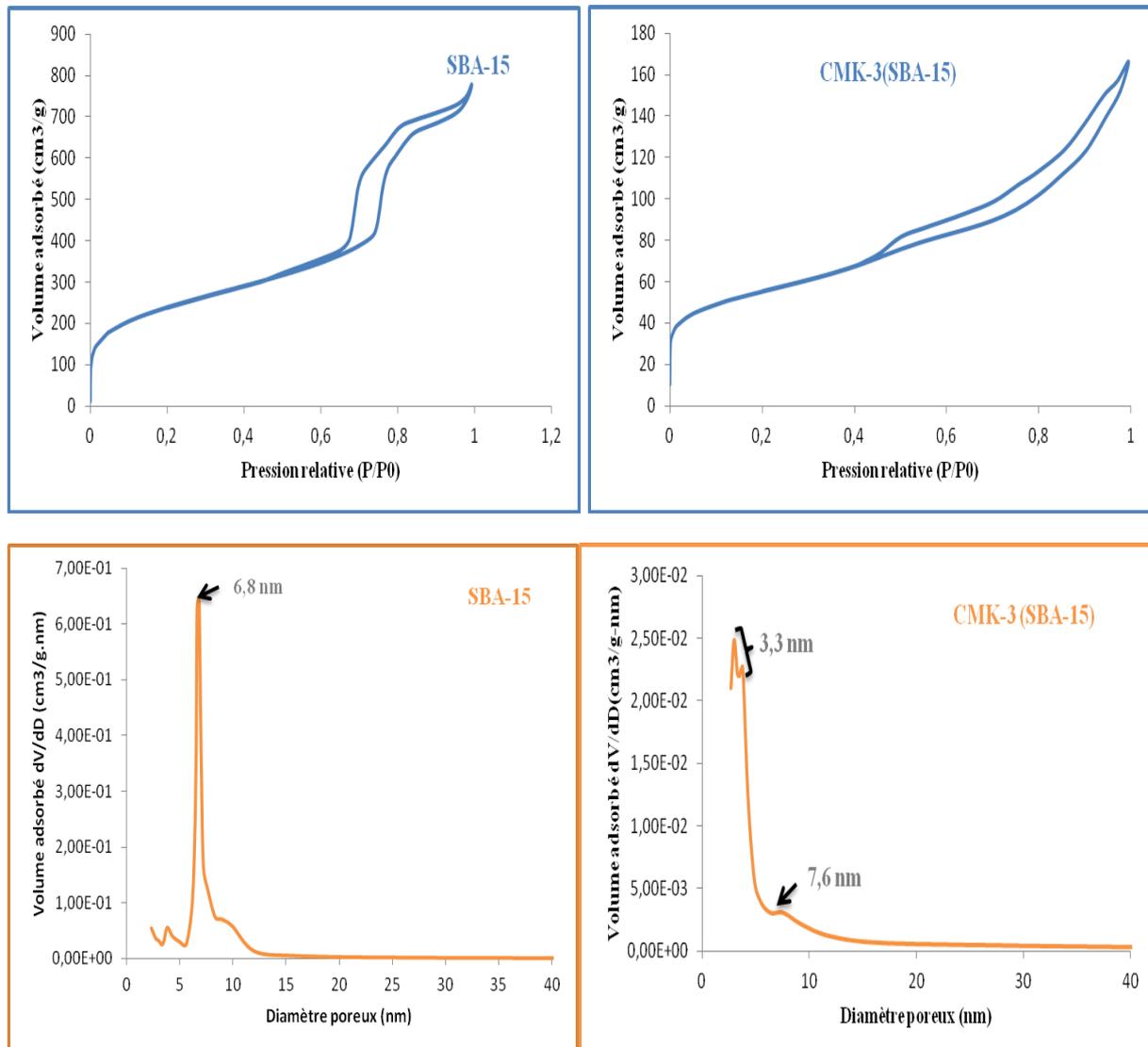


Figure III.7. Isotherme d'adsorption-désorption des matériaux SBA-15 et CMK-3(SBA-15) et leurs courbes de distribution poreuse déterminées par la méthode BJH (adsorption).

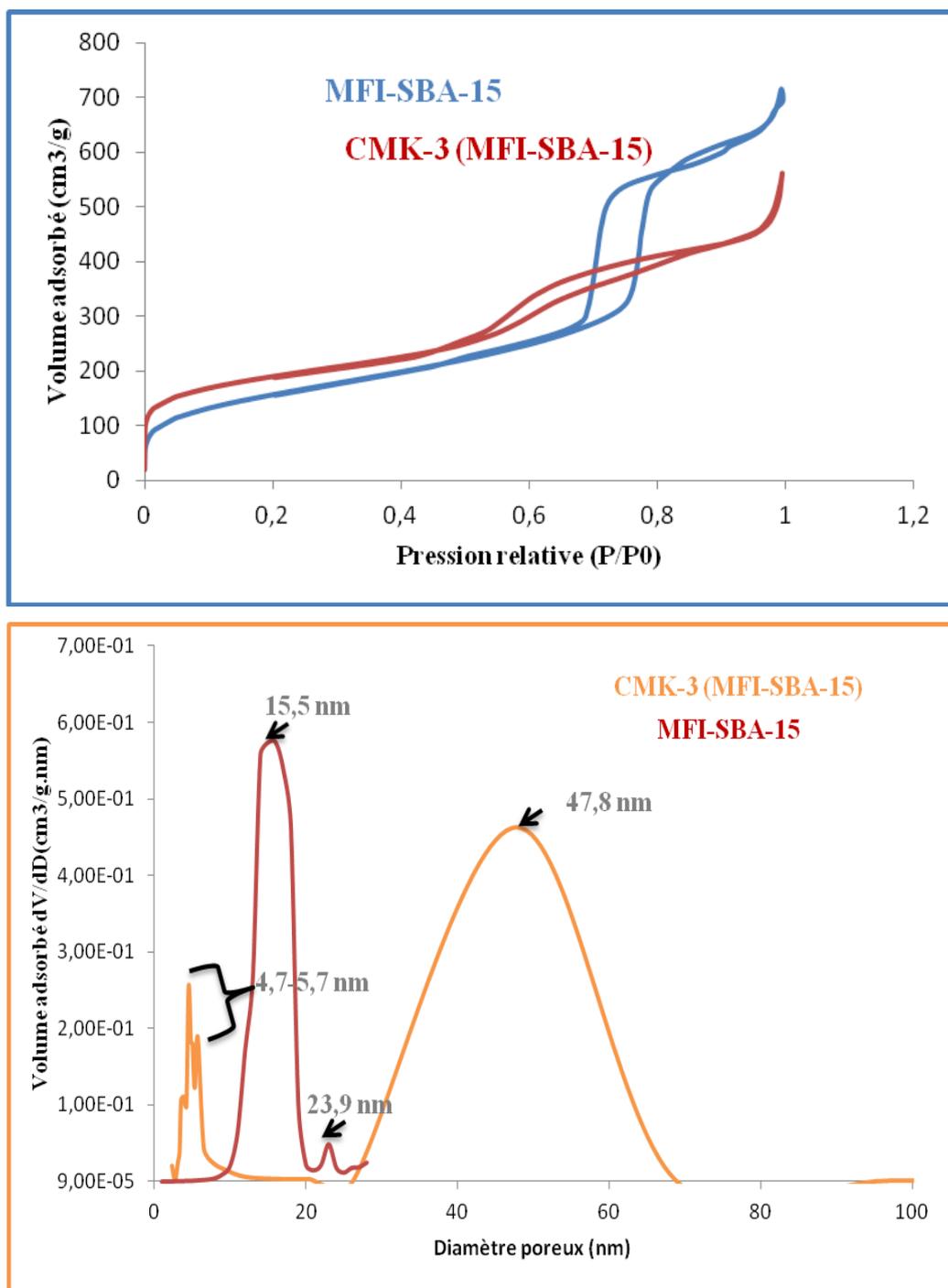


Figure III.8. Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux MFI-SBA-15 et leurs courbes de distribution poreuse déterminées par la méthode BJH (adsorption).

Tableau III.5. Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 CMK-3(SBA-15), MFI-SBA-15 et CMK-3(MFI-SBA-15).

Matériaux	SBA-15	CMK-3(SBA-15)	MFI-SBA-15	CMK-3(MFI)
Surface spécifique BET (m ² /g)	824	646	545	926
Volume poreux (BJH désorption) (cm ³ /g)	1,04	0,75	1,10	0,21
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	6,8	7,20	8,20	6,90
Volume microporeux (cm ³ /g)	0,12	0,14	0,026	0,10
d ₁₀₀ (nm)	10,44	9,50	11,10	9,81
Paramètre de maille a (nm) ^(a)	12,05	10,96	12,81	11,32
Épaisseur du mur t (nm) ^(b)	5,25	3,76	4,61	4,42

(a) : paramètre de maille $a = 2 d_{100}/\sqrt{3}$; (b) : épaisseur du mur $t = a - \text{diamètre des pores}$.

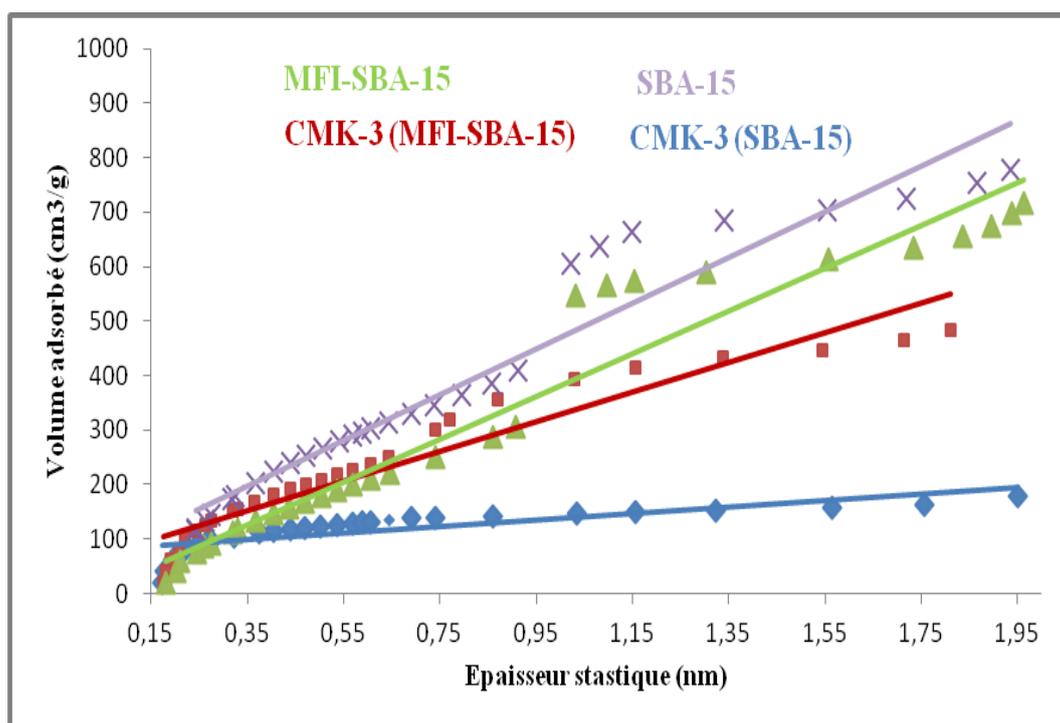


Figure III.9. Courbes t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15 et MFI-SBA-15 et des matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15).

III.4. Etude par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier :

A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) :

Les spectres IR des matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) sont représentés sur la figure III.10. La figure III.10 montre pour la SBA-15 calciné sous air à 500°C la présence de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si à 1083 cm⁻¹, la bande d'élongation symétrique à 804 cm⁻¹, la bande de déformation Si-O-Si à 460 cm⁻¹ et la bande de vibration Si-OH à 966 cm⁻¹. Outre ces bandes de structure, le spectre montre la présence d'une part de deux bandes de très faible intensité à 2856 et à 2925 cm⁻¹ attribuées à la vibration C-H ce qui est expliqué par la présence résiduelle du tribloc copolymère (Pluronic 123) non éliminé lors de la calcination et d'autre part d'une bande à 3431 cm⁻¹ attribuée à la vibration ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [28].

La comparaison des spectres de la SBA-15 et des matériaux fonctionnalisés montre pour les matériaux fonctionnalisés, outre la présence des bandes caractéristiques de la SBA-15, des bandes mettant en évidence l'organofonctionnalisation de la SBA-15 par les fonctions aminée

et thiolée. En effet pour la SBA-15(SH), deux bandes supplémentaires sont observées à 2574 cm^{-1} et à 657 cm^{-1} attribuées respectivement à l'élongation ν (S-H) [2,29,30] et à la vibration C-S à 657 cm^{-1} [31].

Pour les matériaux SBA-15(NH) et SBA-15(NNH), deux bandes supplémentaires sont également observées à 1448 et 1556 cm^{-1} , et à 1481 et 1577 cm^{-1} respectivement pour SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) ; Ces deux bandes correspondent à la déformation δ (N-H) et δ (NH_2) [2,22]. Notons que ces deux pics sont plus intenses pour SBA-15(NNH) et ceci en raison du nombre d'atomes d'azote plus important.

Il est difficile de mettre en évidence la bande l'élongation ν (NH_2) car elle apparaît dans la même région que celle de la bande de vibration ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface (3300 - 3450 cm^{-1}) [22].

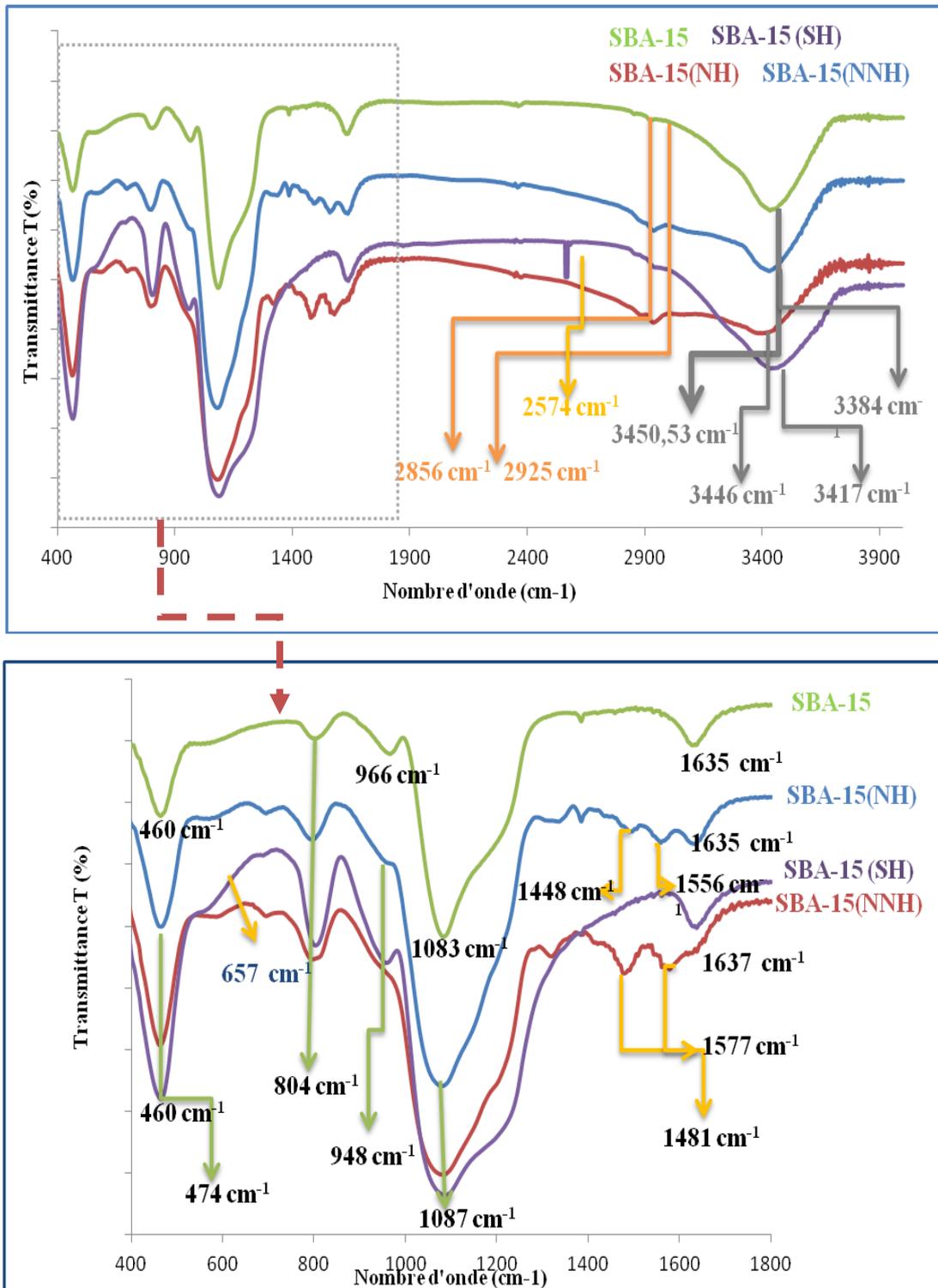


Figure III.10 Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux SBA-15 calciné sous air à 500°C pendant 4h, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) :

Les spectres IR des matériaux mésoporeux SBA-15, MFI-SBA-15, CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) sont représentés sur la figure III.11. La figure III.11 montre que le matériau MFI-SBA-15 présente en plus des bandes caractéristiques de la SBA-15, une bande à environ 550 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation des anneaux à 5 cotés des cristaux de la zéolithe MFI ; ce résultat indique que les parois de la MFI-SBA-15 contiennent des unités primaires de MFI.

La comparaison des spectres de la SBA-15, MFI-SBA-15 et des carbones mésoporeux montre pour les matériaux carbonés, outre la présence des bandes caractéristiques des agents structurants SBA-15 et MFI-SBA-15, la présence de deux bandes mettant en évidence la formation de matériaux carbonés. En effet une bande à 1126 cm^{-1} et une autre dans la région $1535 - 1718\text{ cm}^{-1}$ sont observées et attribuées respectivement à l'élongation ν (C-O) et à l'élongation et déformation de $-\text{COOH}$ [32-34]. Notons que la présence des bandes caractéristiques des agents structurants SBA-15 et MFI-SBA-15 dans les spectres des carbones mésoporeux implique que les agents structurants n'ont pas été totalement éliminés lors du lavage avec des solutions d'acide fluorhydrique.

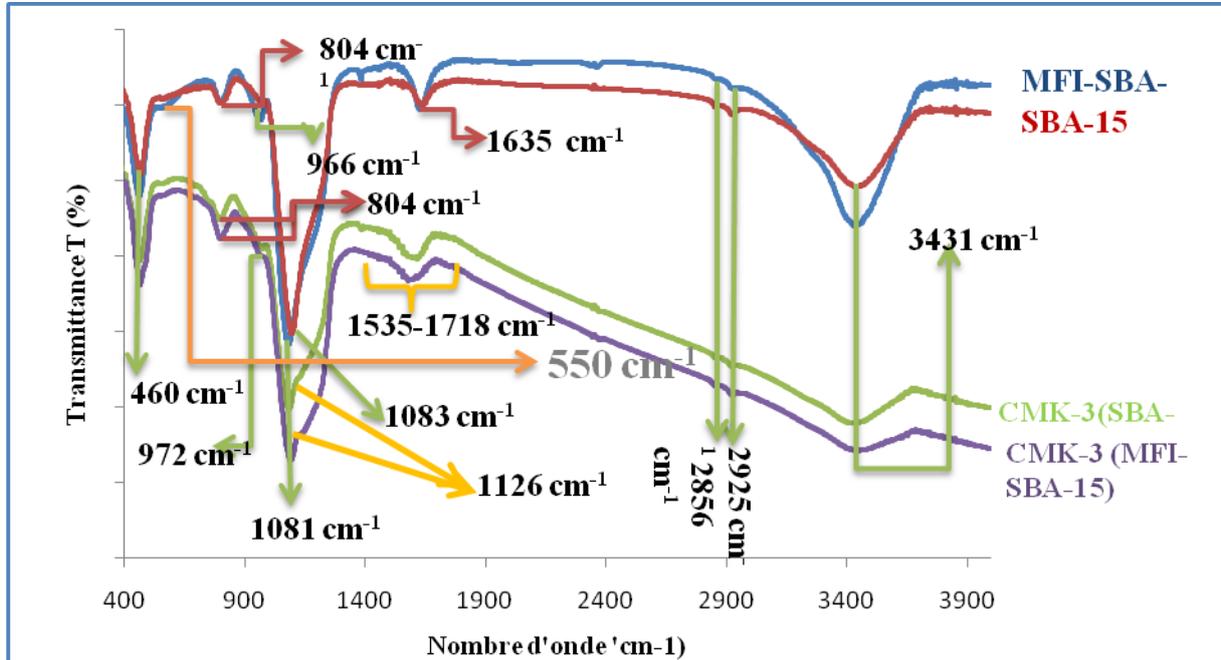


Figure III.11. Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux SBA-15, MFI-SBA-15 et leurs répliques carbonées CMK-3-(SBA-15) et CMK-3-(MFI-SBA-15).

III.5. Etude par RMN :

A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) :

Les spectres RMN MAS de ^{29}Si et $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ du matériau parent SBA-15 sont reportés dans la Figure III.12. Ces derniers font apparaître des pics à -109, -101 et -97 ppm attribués respectivement aux *silicates du réseau* $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (Q^4), aux *silanols simples isolés* et en interaction par liaison hydrogène $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ (Q^3) et aux *silanols geminés* $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ (Q^2). La polarisation croisée $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ montre l'exaltation du signal Q^3 ce qui met en évidence la prépondérance des *silanols simples isolés* et en interaction par liaison hydrogène $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$.

Les spectres RMN MAS de ^{29}Si et $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ des matériaux SBA-15 fonctionnalisés présentés dans la figure III.12 montrent les résonances caractérisant la présence d'organosilane, il s'agit d'unités trifonctionnelles T^n [$\text{RSi}(\text{OSi})^n(\text{OH})^{3-n}$, $1 \leq n \leq 3$], (n étant le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central) détectées vers -70 ppm pour les espèces T^3 , vers -60 ppm pour les espèces T^2 et vers -50 ppm pour les espèces T^1 [35] ; pour le matériau thiolé l'espèce T^2 est observée et T^2 et T^3 sont observées pour les matériaux aminés

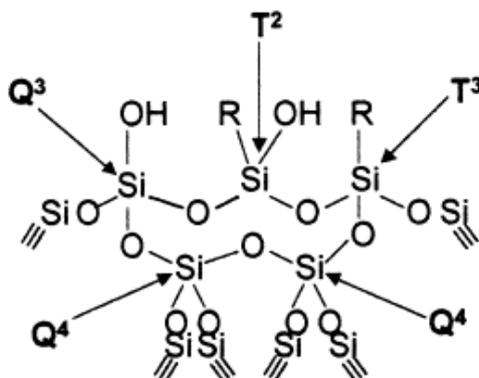


Figure III.13. Assignement des signaux de RMN de ^{29}Si des différents sites Si présents dans la mésopore ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) [36].

Les intensités des pics T par rapport à l'ensemble des pics sont de 8%, 29% et 27% respectivement pour les matériaux SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH). Notons également une diminution de l'intensité du pic Q^3 et l'exaltation de celle du pic Q^4 suite au greffage des organosilanes.

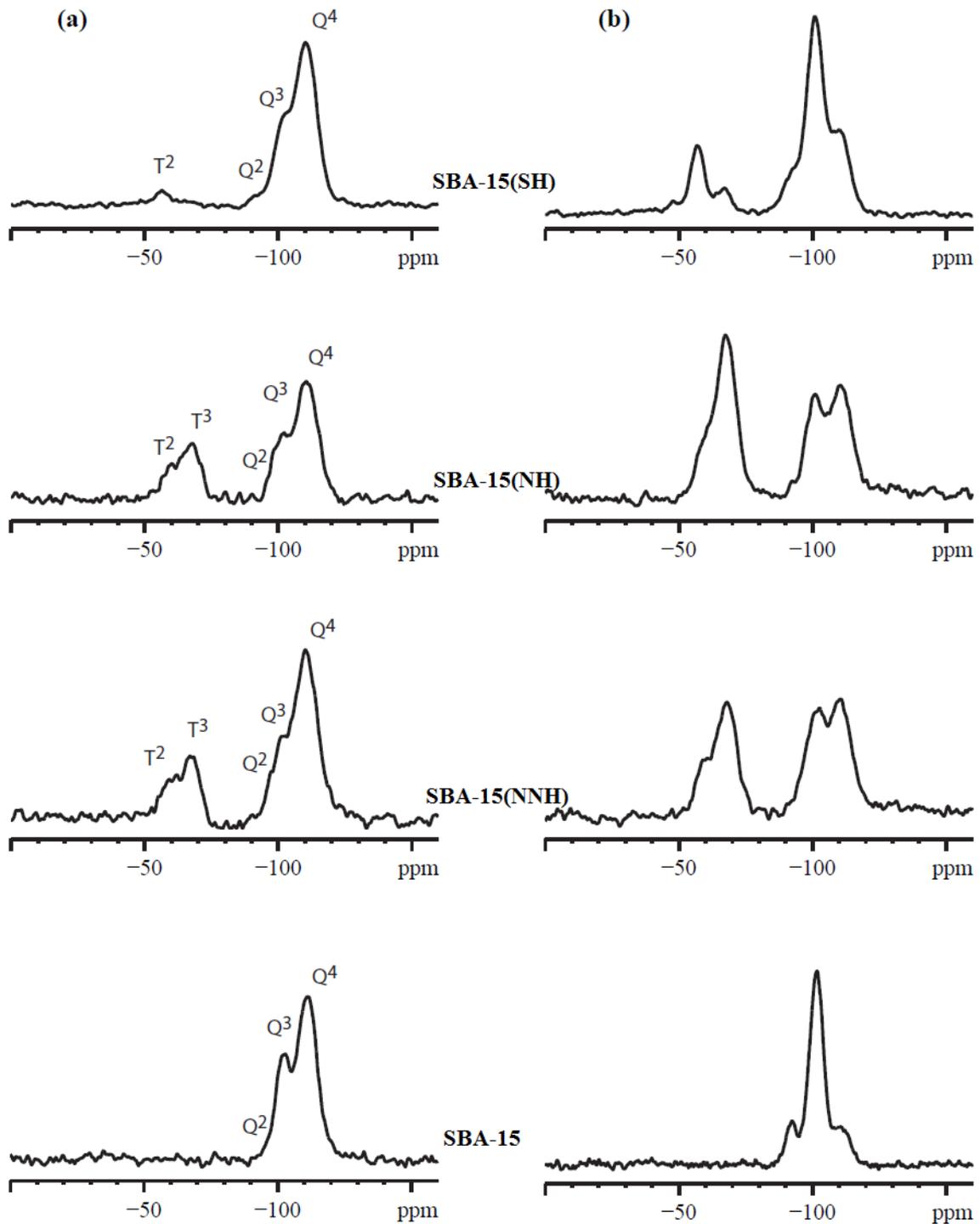


Figure III.12. Caractérisation des matériaux SBA-15(SH), SBA-15(NH), SBA-15(NNH) et SBA-15 par : (a) RMN ^{29}Si et (b) : RMN $^1\text{H}^{29}\text{Si}$.

Les spectres RMN CP MAS ^{13}C des matériaux organofonctionnalisés sont présentés dans la figure III.14. Le spectre du matériau SBA-15 (SH) montre la présence de deux pics à 11.16 ppm et à 27.22 ppm et qui correspondent respectivement au carbone **C1** directement lié au Si et aux carbones **C2** et **C3** du groupe propyl [37,38]. Le spectre du matériau SBA-15(NH) présente des pics à 10.08, 22.26 et 42.55 ppm attribués respectivement aux différents atomes de carbone de l'organosilane **C1**, **C2** et **C3** [39-41]. Le spectre du matériau SBA-15(NNH) montre des pics à 10.65, 21.41, 39.22 et 50.95 ppm attribués respectivement aux carbones **C1**, **C2**, **C3** et (**C4** et **C5**) [42].

Les résultats de la caractérisation par RMN MAS de ^{29}Si et ^{13}C des différents matériaux fonctionnalisés montrent clairement le greffage des fonctions thiols ou amines à la surface du matériau mésoporeux SBA-15. Nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [24,37,40-44].

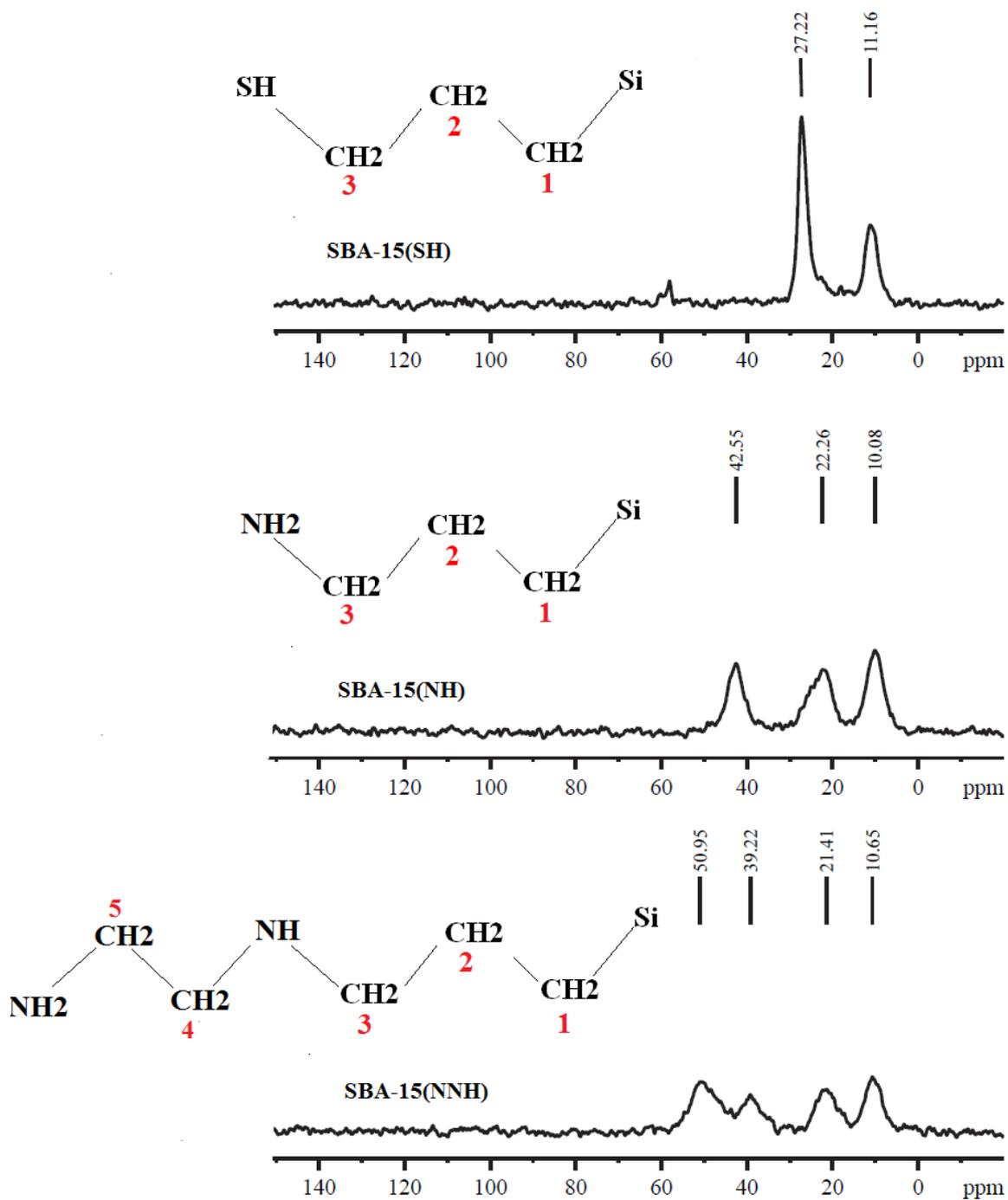


Figure III.14. Caractérisation par RMN CP MAS ^{13}C des matériaux SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

B. Matériau MFI-SBA-15 :

Les spectres RMN MAS de $^1\text{H}^{29}\text{Si}$, de ^{29}Si et d' ^{27}Al sont reportés, respectivement dans les Figures III.15 et III.16. Le spectre RMN de ^{29}Si après déconvolution fait apparaître des pic à -92, -101, -110 et -119 ppm attribués aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (Q^4), $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ (Q^3) et $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ (Q^2) [45,46]. Leurs intensités sont respectivement 2, 25, 70 et 2%. Le signal à -101 ppm est attribué également à $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{Al})$; le rapport Si/Al, théoriquement égal à 32, est égal à 67 ce qui montre que la quantité d'aluminium introduite dans le gel de synthèse n'a pas été complètement insérée dans le réseau de la MFI-SBA-15.

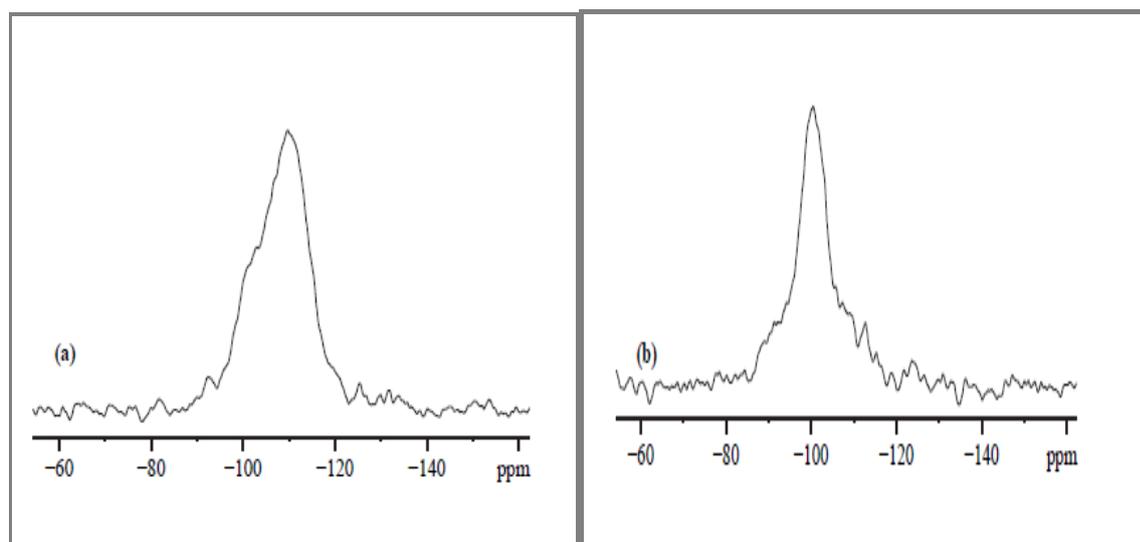


Figure III.15. Caractérisation du matériau MFI-SBA-15 par :
(a) : RMN $^1\text{H}^{29}\text{Si}$, (b) RMN ^{29}Si .

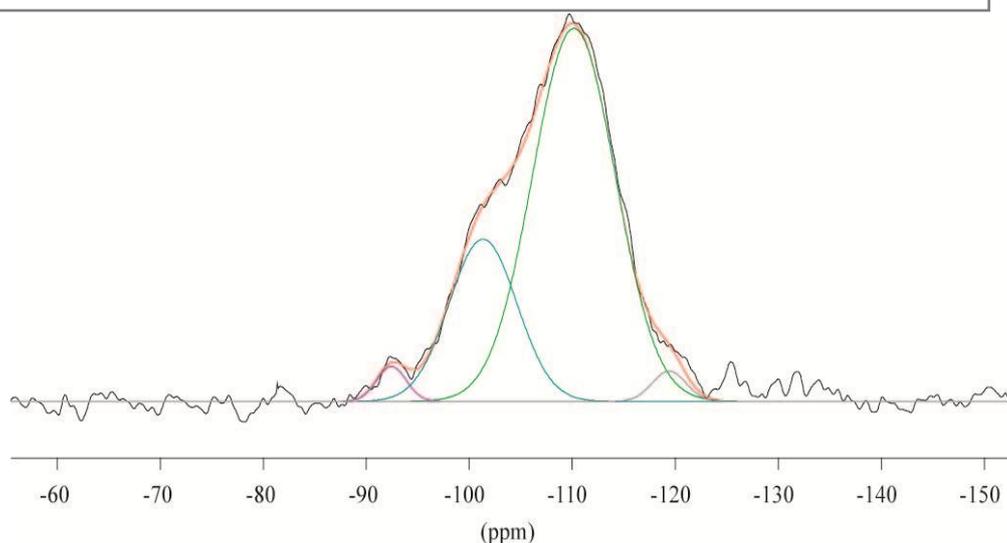


Figure III.16. Spectre RMN ^{29}Si du matériau MFI-SBA-15 déconvolué.

Le spectre RMN d' ^{27}Al du matériau MFI-SBA-15 non calciné (figure III.17) montre la

présence exclusive de l'aluminium tétraédrique à $\delta=52$ ppm contrairement au matériau Al-SBA-15 qui renferme outre l'aluminium tétraédrique (aluminium du réseau) l'aluminium octaédrique (aluminium extra-réseau) [21]. En se référant aux travaux de Han et al. [47], on peut attribuer la présence exclusive de l'aluminium tétraédrique, aluminium de réseau au fait que les espèces aluminiques se fixent dans la charpente des unités primaires de la zéolithe dès la première étape de la préparation de MFI-SBA-15 ensuite lors de l'assemblage des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du surfactant (le copolymère tribloc), les espèces aluminiques sont directement introduites dans la mésostructure.

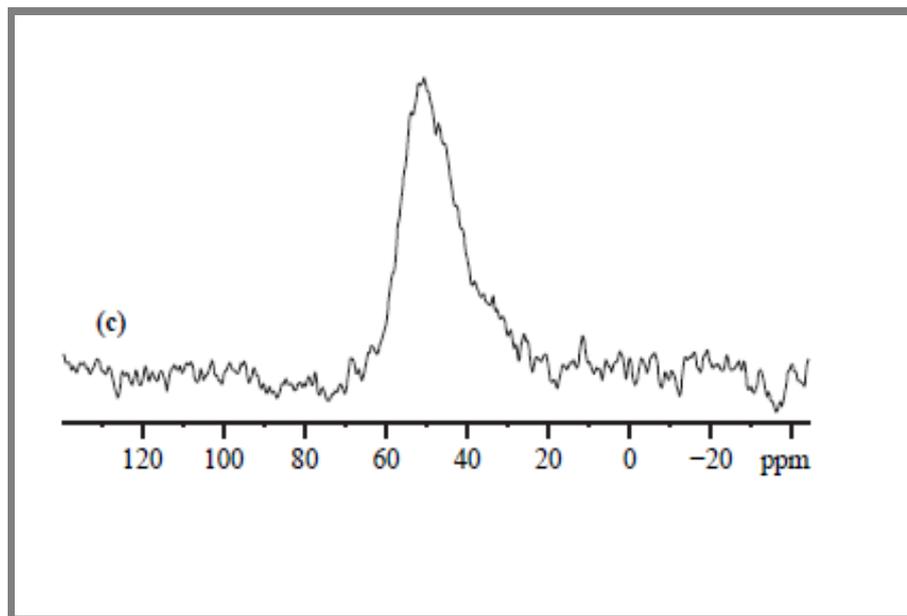


Figure III.17. Caractérisation du matériau MFI-SBA-15 par RMN ^{27}Al .

III.6. Etude par analyse ATG-ATD :

A. Matériaux SBA-15, SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) :

Le matériau SBA-15 synthétisé a été caractérisé par ATG et DTG (Figure III.18).

L'analyse thermogravimétrique montre une perte totale de masse de 58%.

La faible perte de masse à environ 80°C est attribuée à la désorption de l'eau physisorbée [48,49]. A 145°C, on assiste à la décomposition du tribloc copolymère qui coïncide avec un pic exothermique. A environ 300°C, on assiste à la déshydroxylation. La température de 145°C, à laquelle le tribloc copolymère est décomposé dans le matériau SBA-15, est plus faible que celle de décomposition du tribloc copolymère pur et qui est de 250°C ; l'origine de

la faible température de décomposition du tribloc copolymère dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse la décomposition du tribloc copolymère [50].

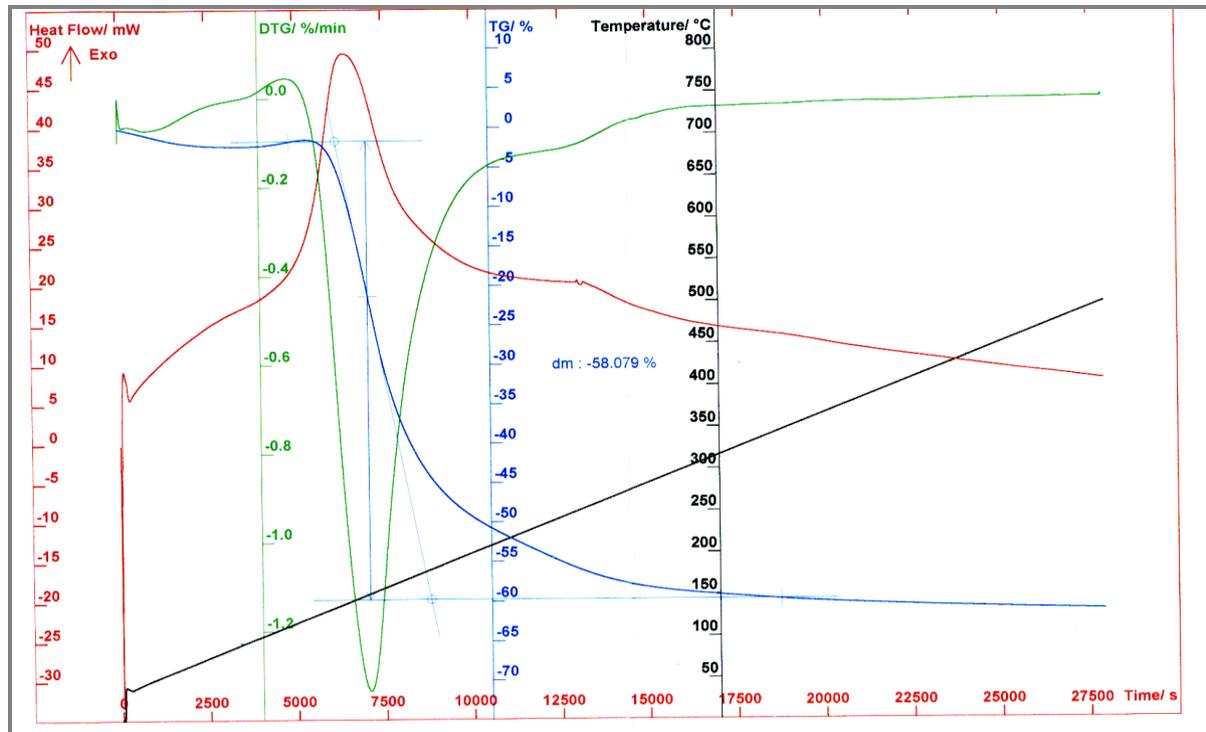


Figure III.18. Courbe d'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermogravimétrique dérivée (ATG et DTG) du matériau mésoporeux SBA-15.

Les courbes d'analyse thermogravimétriques des matériaux SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) sont reportées dans la Figure III.19. Les pertes de masses déterminées sont de 13%, 22% et 26% respectivement pour les matériaux SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH). La faible perte de masse entre 50-100°C est attribuée à la désorption de l'eau physisorbée. Dans la zone 320-420°C, il s'agit de la décomposition des fonctions organiques ; pour les groupes mercaptopropyls, leur décomposition est à 320°C, tandis que celle des aminopropyls elle se situe à 420°C. Il a été reporté que les groupes amino ont une stabilité thermique plus importante que celle des groupes mercapto [51]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [2,37,41,51-55].

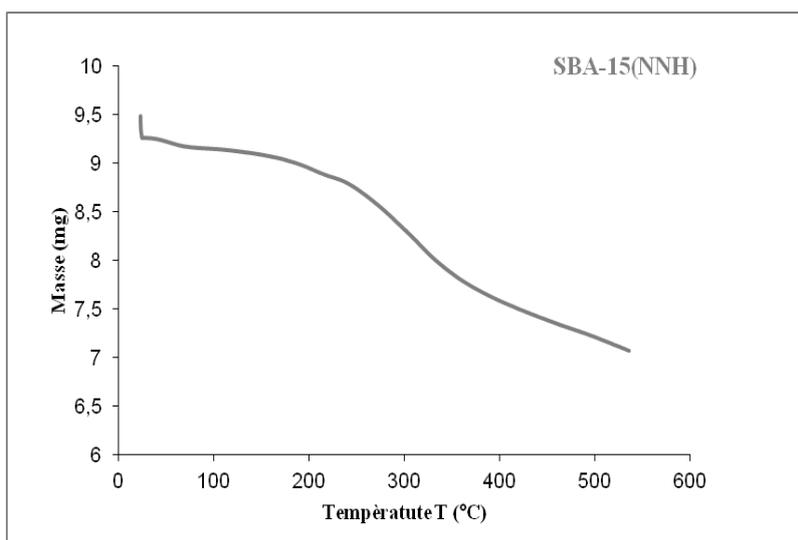
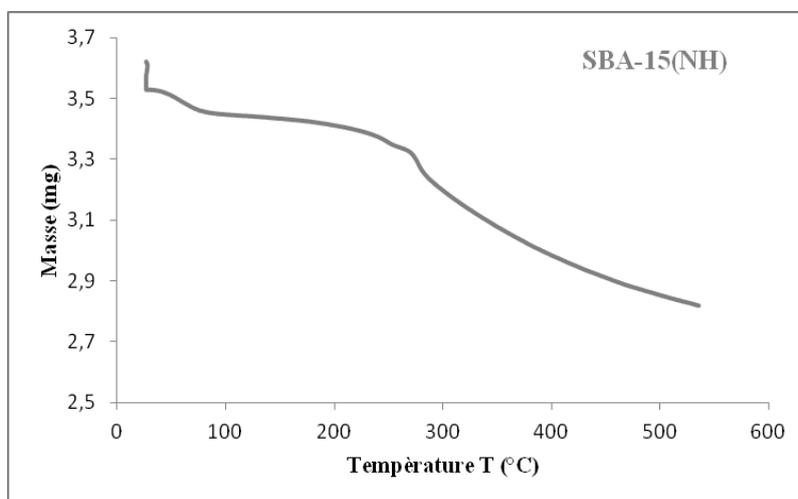
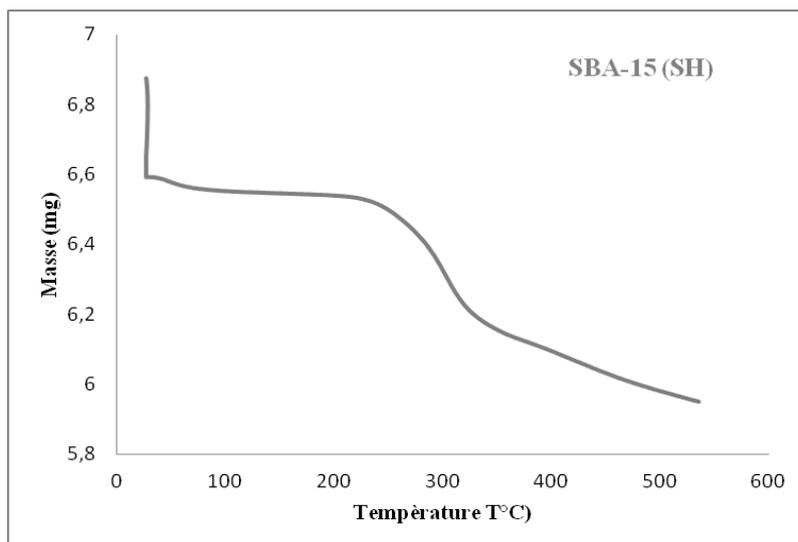


Figure III.19. Courbes d'analyses thermogravimétriques ATG des matériaux mésoporeux fonctionnalisés SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

B. Matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI) :

Les courbes ATG et ATD des matériaux carbonés de type CMK-3 préparés par réplique de SBA-15 et MFI-SBA-15 sont représentés sur la Figure III.20. Une légère perte de masse au-dessous de 100°C, est attribuée à désorption de l'eau physisorbée. Les courbes ATD montrent des pics exothermiques pour les matériaux CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) respectivement à 500 et 527°C et les pertes de masse respectives sont de 40 et 33%.

La perte de masse principale située dans l'intervalle 400-700°C est attribuée à l'oxydation du carbone [56]. Shimauchi [57] et Almeida [58] ont attribué la perte de masse située dans cette zone à la combustion du carbone et la décomposition des groupes hydroxyles et carboxyliques présents à la surface. D'autre part, Lei et al. [59] ont reporté que les matériaux carbonés dérivés du sucre sont stables à l'air atmosphérique au-dessous de 480°C.

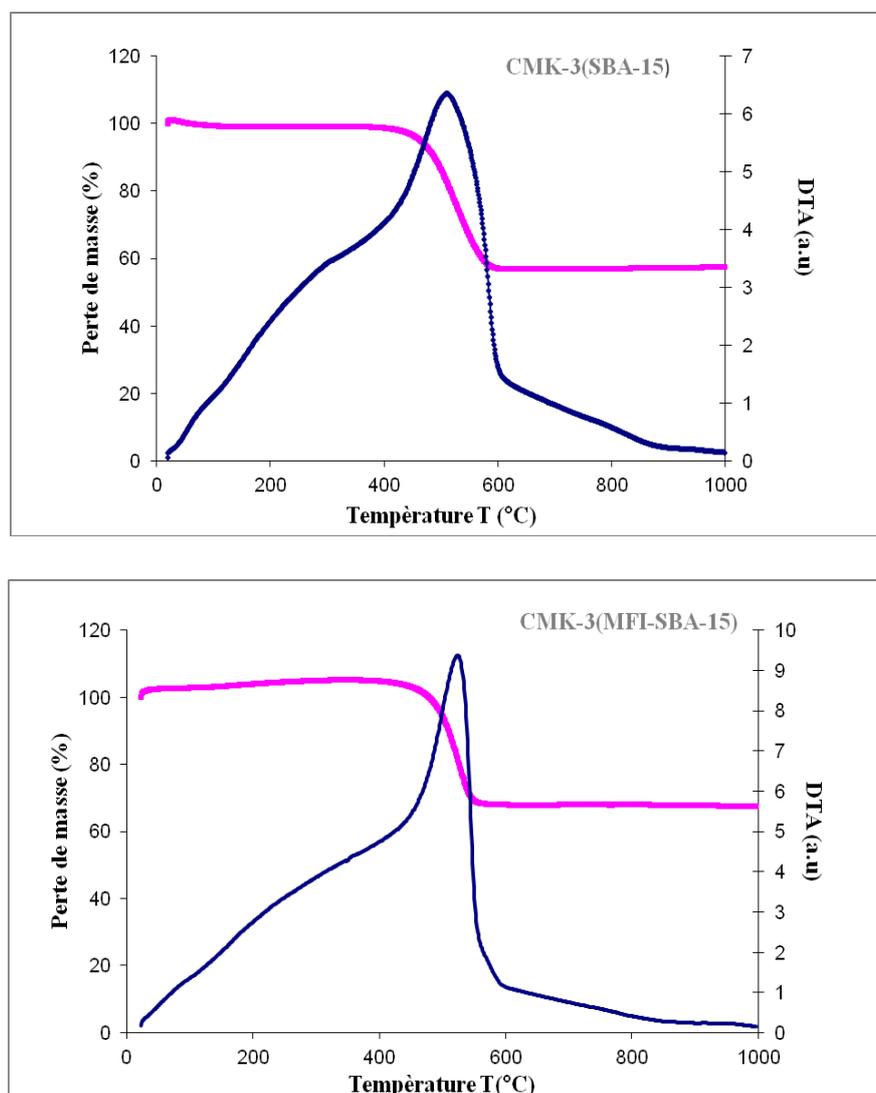


Figure III.20. Courbes d'analyses thermogravimétriques ATG et analyse thermogravimétriques dérivées ATD des matériaux carbonés.

III.7. Conclusion :

A l'aide de plusieurs techniques telles que, la diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{13}C et analyses thermogravimétriques ATG et thermogravimétriques dérivées DTG, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale d'une part de matériaux mésoporeux hybrides en fonction de la nature de la fonction organique et d'autre part du carbone mésoporeux en fonction de l'agent structurant. Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que :

- ✓ les fonctions thiol et amine sont greffées à la surface du matériau purement silicique SBA-15,
- ✓ la fonctionnalisation de la SBA-15 par l'organosilane thiolé préserve la mésostructure du matériau parent SBA-15 ; par contre la fonctionnalisation de la SBA-15 par les organosilanes aminés engendre un effondrement partiel de la structure de la SBA-15,
- ✓ la présence exclusive de l'aluminium intra-réseau dans le matériau MFI-SBA-15 préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc,
- ✓ les matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15), préparés par la méthode hard template en utilisant comme agents structurants les matériaux mésoporeux SBA-15 et MFI-SBA-15, sont mésoporeux et la surface spécifique du CMK-3(MFI-SBA-15) est bien plus importante,
- ✓ Les analyses ATG et ATD ont montré que le matériau carboné CMK-3(SBA-15) est plus stable que son agent structurant.

Références

- [1]: D. Zhao , J. Feng , Q. Huo , N. Melosh ,G. H. Frederickson , B. F .Chmelka et G.D. Stucky, *Science.*, **279**, 1998, 548.
- [2]: L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin et F. Tessier, *Colloids. Surf A : Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **221**, 2003,221,221.
- [3]: Y. Huan, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li et F S. Xiao, *Micro. Meso. Mater.*, **47**, 2003,191.
- [4]: R. Ryoo, S. H. Joo et S. Jun, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 1999, 7743.
- [5]: R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk et M. Jaroniec, *Adv. Mater*, **13**, 2001, 677.
- [6]: R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyna, Elsevier, Montpellier, France, 2001.
- [7]: S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna et O. Tarasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2000, 10712.
- [8]: S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Tarasaki et R. Ryoo, *Nature.*, **412**, 2001, 169.
- [9]: S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo et O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 2181.
- [10]. S. Che, A. E. Garcia-Bennett, Y. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. right, D. Zhao, O. Terazaki et T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 3930.
- [11]. Z. Li et M. Jaroniec, *J. Phys. Chem B.*, **108**, 2004, 824.
- [12]. C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao et G. D. Stucky., *Adv. Mater*, **14**, 2002, 1742.
- [13]: DUCROT-BOISGNONTIER Clair, thèse de doctorat : Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée, Univeristé de Haute Alsace-Mulhouse, France, 2009.
- [14]: M. Kruck, M. Jaroniec, R. Ryoo et S.H. Joo, *J. Phys. Chem B.*, **104**, 2000, 7960.
- [15]: A. B. Furtes et D.M. Nevskaia , *Micro. Meso. Mater.*, **62**, 2003, 177.
- [16]: H. Zhou, S. Zhu, I. Honma et K. Seki, *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 2004, 252.
- [17] : Y. Sun, X-W. Liu, W. Su, Y. Zhou et L. Zhou, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2007, 5650.
- [18]: X-F. Gao,Y-S. Kim et G-J. Kim, *Catal. Today.*, **150**, 2010, 22.
- [19]: B. Kuppen et P. Selvam, *Progr. Natur. Sci :Mater. Inter.*, **22(6)**, 2012, 616.
- [20]: K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemienieuska, *Pur. Appl. Chem.*, **57(4)**, 1985, 603.
- [21] : Y. -H. Yue, A. Gédéon, J. -L. Bonardet, J. B. d'Espinose, N. Melosh and J. Fraissard, *Stud in Surf Scien and Catal* 129, A. Sayari and al. (Editors), Elsevier

Science (2000)

- [22]: B. Lee, Y. Kim et H. Lee, *Micro. Meso. Mater.*, **50**, 2001, 77.
- [23]: D. J. Macquarrie, D. B. Jackson et J. E. G. Mdoe, *New. J. Chem.*, **23**, 1999, 539.
- [24]: A. M. Liu, S. Hidajat et D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **230**, 2000, 1145.
- [25]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo et F. Fajula, *Langmuir.*, **17**, 2001, 8328.
- [26]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi et F. Fajula, *New. J. Chem* **27**, 2003, 73.
- [27]: Z. Li, J. Zhang, Y. Li, Y. Guan, Z. Feng et C. Li., *J. Mater. Chem.*, **16**, 2006, 1350.
- [28]: D. Coutisito, A. O. Acevedo, G. R. Dieckmann et K. J. Balkus, *Micro. Meso. Mater.*, **54**, 2002, 249.
- [29]: G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Second Ed., Wiley, Chichester, 1994.
- [30]: C. Huang et B. Hu, *Spectrochimica. Acta B.*, **63**, 2008, 437.
- [31]: J. Köbler, K. Möller et T. Bein, *Am. Chem. Soc.*, 2008.
- [32]: P. A. Bazula, A. H. Lu, J. Nitz and F. Schüth, *Micro. Meso. Mater.*, **108**, 2008, 266.
- [33]: Y. S. Ho and G. McKay, *Process Biochemistry.*, **34**, 1999, 451-465.
- [34]: A. C. John, I. O. Lara, A. Victor and O. Oladunni, *Ame. Eura. J. Sci. Resear.*, **6(3)**, 2011, 123.
- [35]: G. Engelhardt et H. Jancke, *Polym. Bull.*, **5**, 1981, 577.
- [36]: J. Brown, R. Richer et L. Mercier, *Micro. Meso. Mater.*, **37**, 2000, 41.
- [37]: Q. Yang, J. Liu, J. Yang, L. Zhang, Z. Feng, J. Zhang et C. Li, *Micro. Meso. Mater.*, **77**, 2005, 257-264
- [38]: H-M. Kao, T-Y. Shen, J-D. Wu et L-P. Lee, *Micro. Meso. Mater.*, **110**, 2008, 461.
- [39]: H-M Kao, C-H Liao, A. Palani et Y-C Liao, *Micro. Meso. Mater.*, **113**, 2008, 212.
- [40]: Z. Gao, L Wang, T Qi , J Chua et Y Zhang, *Colloid. Surf A: Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **304**, 2007, 77.
- [41]: Z. Luan, J-A Fournier, J- B. Wooten et D-E. Miser, *Micro. Meso. Mater.*, **83**, 2005, 150.
- [42]: X. Wang, JCC. Chan, Y-H.T. Seng et S. Cheng, *Micro. Meso. Mater.*, **95**, 2006, 57.
- [43]: I. L. Lagadic, M. K. Mitchell et B. D. Payne, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2001, 984.
- [44]: A. M. Chang et X. Zhao, *J. Phys. Chem B.*, **107**, 2003, 12650.
- [45]: C. Wang, G. Zhu, X. Cai, T. Shang, L. Zhao, N. Li, R. Wang, Y. Wei, J. Li, S. Qiu., *Top. Catal.*, **35 (1-2)**, 2005, 25.
- [46]: X-Y. Yang , A. Vantomme , F-S. Xiao et B-L. Su , *Catal. Today.*, 128, 2007, 123.

- [47] : Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li et F-S. Xiao, Chem. Mater., **14**, 2002, 1144.
- [48] : C. Y. Chem, H. -X. Li et M. E. Davis, Micro. Meso. Mater., **2**, 1993, 17-26.
- [49]: Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff et G. D. Stucky, Science., **268**, 1995, 1324.
- [50]: F. Kleitz, W. Schmidt et F. Schöth, Micro. Meso. Mater., **65**, 2003, 1.
- [51]: I. K. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret et A. Walcarius, Phys. Chem., **5**, 2003, 4951.
- [52]: Q. Wei, Z. Nie, Y. Hao, Z. Chen, J. Zou et W. Wang, Mater. Lett., **59**, 2005, 3611.
- [53]: X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chen et S. Cheng, J. Phys. Chem B., **109**, 2005, 1763.
- [54]: P. Shah, N. Sridevi, A. Prabhune et V. ramaswamy, Micro. Meso. Mater., **116**, 2008, 157.
- [55]: L. F. Bautista, G. Morales et R. Sang, Chemosphere., **136**, 2015, 273.
- [56]: M. J. Lázaro, L. Calvillo, E. G. Bordejé, R. Moliner, R. Juan et C. R. Ruiz, Micro. Meso. Mater., **103**, 2007, 158.
- [57]: Y. Shimauchi, S. O de, T. Yamazaki, Y. Matsushima et K. Maeda, J. Porous. Mater., **17**, 2010, 305.
- [58]: K. S. R-Almeida, J. C. P-Melo et C. Airoidi, Micro. Meso. Mater., **165**, 2013, 168.
- [59]: Z. Lei, Y. Xiao, L. Dang, S. Bai et L. An, Micro. Meso. Mater., **109**, 2008, 109.



CHAPITRE IV

*ADSORPTION DES MÉTAUX
LOURDS SUR MATÉRIAUX
MÉSOPEUREUX*

LCSCO

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie concerne un rappel bibliographique sur les métaux lourds et le processus de leur élimination par adsorption. Dans la seconde partie sont présentés les résultats de la cinétique de l'adsorption des métaux lourds Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co et Cr sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) et sur les répliques carbonées CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15). Les isothermes d'adsorption sont également présentées ainsi que leur modélisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich. Nous avons également étudié la thermodynamique de cette adsorption ainsi que le pouvoir adsorbant des matériaux synthétisés au cours de cinq cycles successifs.

Partie I : Rappel bibliographique sur les métaux lourds et le processus de leur élimination par adsorption

IV.1. Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme tout métal ayant une densité supérieure à 5, ou tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$), ou encore tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Les géologues, par exemple, considéreront comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyridine (C_6H_5N). Dans le tableau IV.1, Les métaux lourds indiqués sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [1].

Tableau VI.1. Classification périodique des éléments [1].

Bloc S												Bloc p					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Nieboer et Richardson [2] ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments :

Classe A : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.

Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre

Classe C (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels.

D'après Nieboer et al. [2], les sites de fixation des métaux de la classe A sont : les carboxyles, les carbonyles, les alcools, les phosphates et les phosphodiesteres. Ceux ayant de l'affinité pour les métaux de la classe B sont : les thiols, les disulfures, les thioesters et les amines. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels au sein du matériel biologique.

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.

(i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. 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).

(ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes 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).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn) et dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de **pollution** et de **toxicité** sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [3].

Certains métaux lourds du tableau périodique, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et les aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc.... ne sont pas essentiels pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques [4].

Les effets des métaux lourds sur la santé humaine et l'environnement sont aigus et leur toxicité est influencée par leur forme chimique (ions, molécule plus complexe,...ect) et également leur dose. Nous prenons, à titre d'exemple, le cas du cadmium. Chez l'homme, le système digestif est le premier touché suite à une intoxication au cadmium. Les symptômes observés sont une gastro-entérite, des vomissements, des diarrhées et des myalgies (douleurs des muscles striés squelettiques). L'effet émétique (qui provoque des vomissements) du cadmium explique la faible mortalité par cette voie. Par inhalation, l'intoxication aiguë sévère conduit à une pneumonie chimique, laquelle entraîne un décès dans 15-20% des cas. Les effets observés pendant cette période sont une irritation pulmonaire sévère, accompagnée de dyspnée (difficulté à respirer), cyanose (coloration bleuâtre ou mauve de la peau et des muqueuses) et toux [5].

L'essentiel des données rapportées dans la littérature fait état d'absorption de plomb ou ses dérivés par voie orale. Les troubles digestifs sont les symptômes les plus précoces : fortes coliques associées à des douleurs, crampes abdominales et des vomissements. Il peut également y avoir des atteintes rénales (lésions tubulaires), des atteintes au niveau du système nerveux central (encéphalopathie convulsive, coma) ainsi que des atteintes hépatiques (réduction de la métabolisation de certains médicaments). Ces différentes atteintes peuvent dans certains cas se révéler mortelles selon la sévérité des lésions [6]. Le plomb est utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, ainsi que dans les carburants automobiles. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie [7].

Le cobalt est un cofacteur de la cyanocobalamine (vitamine B12) qui intervient comme coenzyme de nombreuses réactions enzymatiques dont celles de l'hématopoïèse. *In vitro*, le cobalt altère l'ADN et induit la formation d'espèces réactives de l'oxygène. Les effets toxiques induits par le cobalt sont divers car ce composé peut en excès, remplacer le magnésium et le calcium (inhibition compétitive) et influencer de nombreuses voies enzymatiques dont celle du métabolisme oxydatif. Il peut également bloquer les canaux calciques et se lier à des groupements sulfhydrides [8].

La présence de nickel dans l'environnement est naturelle et anthropique. Le nickel, sous forme monoxyde ou de métal, présente une toxicité par inhalation dont le système respiratoire est sa cible principale. Et par voie cutanée, l'allergie au nickel est l'allergie de contact la plus fréquente chez les femmes. L'exposition sensibilisante se produit le plus souvent par les

produits de consommation, et plus particulièrement par les bijoux, plutôt par une exposition professionnelle [9].

Le cuivre est également un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Par inhalation, des syndromes de "fièvre des fumées de métaux" (fièvre, céphalée, sécheresse buccale, sueurs froides et douleurs musculaires) ont été observés notamment pour des concentrations de 0,075 à 0,12 mg de cuivre/m³, tandis que les cas d'intoxication aiguë par voie orale sont rares et généralement dus à des contaminations de boissons ou à des ingestions accidentelles ou volontaires (suicides) de grandes quantités (de 0,4 à 100 g de cuivre) de sels de cuivre II et notamment de sulfate de cuivre [10].

Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps. Son mécanisme toxique principal réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés.

Le zinc est un métal essentiel, c'est à dire nécessaire en quantité généralement faible, à la vie d'un grand nombre d'organismes. L'accumulation du zinc dans l'organisme est régulée pour de nombreuses espèces, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères. Le zinc, sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voie orale. Par contre, certains composés du zinc sont responsables d'effets délétères chez l'homme et l'animal [11].

De façon générale, les métaux lourds sont présents naturellement dans l'environnement à l'état de trace (très faible quantité). Ils peuvent devenir toxiques lorsque leurs concentrations deviennent trop élevées. Dans le tableau IV.2, nous présentons les sources industrielles et agricoles de quelques métaux présents dans l'environnement et le tableau IV.3 recense les

principales utilisations dans l'industrie des métaux tels que, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb et le zinc que nous avons étudiés.

La toxicité des métaux lourds provient de leur non-dégradabilité, leur toxicité à faible concentration et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques et du fait qu'ils sont irréversibles [12].

Tableau IV.2. Sources industrielles et agricoles de quelques métaux présents dans l'environnement.

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électroniques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés.

Tableau IV.3. Utilisation courante des métaux dans l'industrie [13].

Métal	Utilisation
Cd (0,1 ppm)	Piles 70% Pigments 13% Autres usages industriels 17%
Co (25 ppm)	Superaliages 72,6% Aimants permanents 9% Carbures cémentés 3,4% Céramiques 9,6% Chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs,..) 5,4%
Cu (50 ppm)	Construction électrique 55% Bâtiments 20% Equipements industriels 10% Transport 5% Autres 10%
Fe (5,0%)	Sidérurgie 99% Autres 1%
Ni (75 ppm)	Acier inoxydable 65% Alliage de Nickel 15% Aciers et fontes alliées 7,5% Revêtements de surface 7,5% Autres 5%
Pb (10 ppm)	Batteries 70% Laminés et munitions 10% Chimie 10% Autres 10%
Zn (80 ppm)	Galvanisation 50% Pièces moulées 15% Laiton et autres métaux d'alliages 20% Demi-produits 5% Chimie et autres 10%

() : Abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre,
ppm : partie par million, soit 10^{-6} , ppm = 0,000 1%,
ppb : partie par billion, soit 10^{-9} , 1 ppb = 0,000 000 1%.

Les métaux lourds sont réputés toxiques pour la plupart des microorganismes du sol car ils affectent leurs croissances, leurs morphologies, et leurs métabolismes. Ces altérations conduisent à des réductions de la biomasse bactérienne. Les métaux lourds peuvent aussi entraîner des modifications des communautés bactériennes (disparition des espèces les plus sensibles et sélection des espèces les plus résistantes aux métaux lourds) et également cela peut affecter leur activité enzymatique. Ainsi les microorganismes sont susceptibles d'être affectés au niveau de leurs activités, leur physiologie et de leur diversité, par conséquent, ces perturbations peuvent avoir des conséquences sévères sur l'ensemble de l'écosystème [14].

Le tableau IV.4 présente les propriétés physico-chimiques des métaux étudiés : Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co et Cr.

Tableau IV.4. Propriétés physico-chimiques des métaux Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co et Cr.

Métaux	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
Numéro atomique	24	26	27	28	29	48	82
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Masse atomique (g/mole)	51,9961	55,847	58,9332	58,69	63,546	112,411	207,2
Point de fusion (°C)	1 857	1 535	1 495	1 453	1 083,5	321	327,5
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2 482	2 750	2 870	2 732	2 595	765	1 740
Electronégativité (v)	1,66	1,83	1,88	1,91	1,9	1,69	2,33
Potentiel normal Mⁿ⁺/M (v)	-0,71	- 0,44/+0,77	- 0,28/+1,84	-0,25	+0,522/ +0,354	-0,402	-0,13/ -1,5
Rayon atomique (Å)	1,27	1,26	1,25	1,24	1,28	1,54	1,54
Rayon ionique (Å)	0,61 (+3) 0,44(+6)	0,76(+2) 0,64(+ 3)	0,78(+2) 0,63(+3)	0,69(+1) 0,6(+3)	0,96(+1) 0,69(+3)	0,97 (+2)	1,32(+2) 0,84(+4)
Masse volumique à 20°C (g/cm³)	7,14	7,87	8,89	8,91	8,92	8,64	11,34
-Energie de 1^{ère} ionisation (KJ/mole)	6521,1	761	757	734	743,5	866	715,4

IV.2. Elimination des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles [15] :

➤ Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse ou la filtration,

➤ Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation,

Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Notre objectif repose sur l'élimination des métaux lourds cités précédemment par adsorption, pour cela, nous donnons un bref rappel sur ce processus.

IV.2.1. Adsorption

On appelle adsorption, la fixation de molécules de gaz ou liquide sur une surface solide. La Figure IV.1 montre les différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.

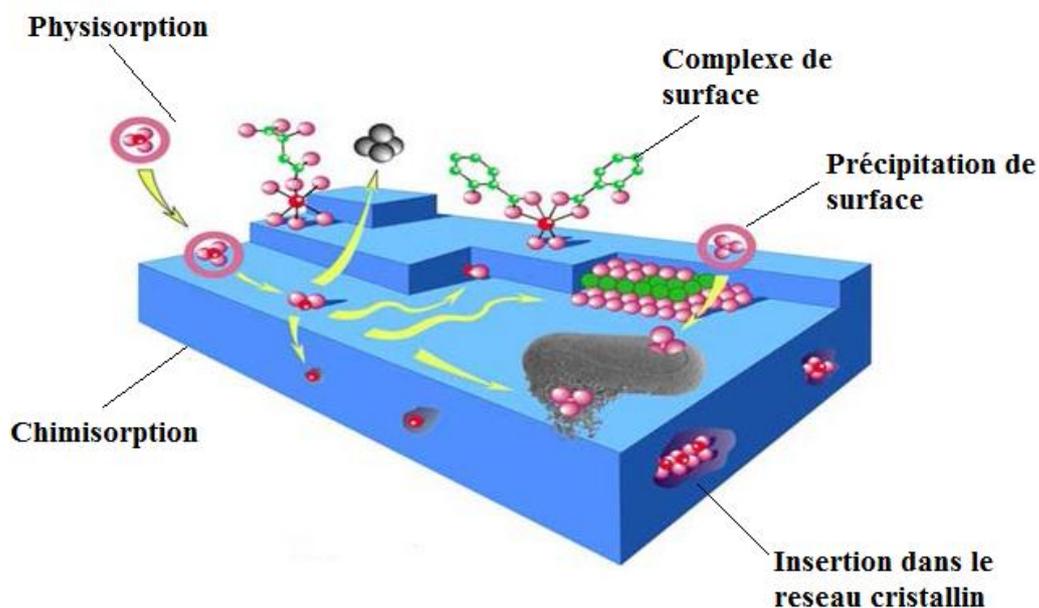


Figure IV.1. Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [16].

IV.2.2. Types d'adsorption

Physisorption : Dans le cas de l'adsorption physique (la physisorption), la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la

phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.

- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.
- Une réversibilité relativement facile.

⚡ Chimisorption : Dans le cas de l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus est réversible et résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise « en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (>80KJ/mole).
- peut être irréversible.

IV.2.3. Principaux 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. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux sont : Charbon actif [17-20], gel de silice [21], zéolithe [22-28] et les oxyde métalliques [29-33].

IV.2.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans nombreuses applications :

- ✓ Le raffinage des produits pétroliers,
- ✓ Le séchage, la purification, le déshumidification et la désodorisation de l'air,
- ✓ La catalyse,
- ✓ La récupération des solvants et d'alcools dans le processus de fermentation, la décoloration des liquides,
- ✓ La chromatographie (CPG, HPLC,....).

IV.2.5. Facteurs influençant l'adsorption

Le procédé de l'adsorption est affecté par les propriétés de l'adsorbant, l'adsorbat et du milieu. En ce qui concerne l'adsorbant, ses propriétés texturales telles que sa surface spécifique et sa distribution poreuse doivent être prises en considération ainsi que la nature de sa surface et son point isoélectrique. Dans toute étude d'adsorption, le pH est un paramètre important du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Partie II : Etude de l'adsorption des ions métalliques : Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés en système monométallique.

IV.3. Introduction

Nous avons étudié le pouvoir adsorbant des matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés synthétisés à éliminer les métaux lourds à partir des solutions aqueuses synthétiques. Le pouvoir adsorbant de ces matériaux a été étudié en fonction des paramètres opératoires suivants:

- Le temps de contact
- La concentration initiale en ions métalliques
- Le pH
- La masse de l'adsorbant
- La température

IV.4. Approche théorique de la cinétique d'adsorption

La réaction d'adsorption d'un soluté (métal lourd) par un solide (adsorbant) est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. La vitesse est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état de l'adsorbant présentant, généralement, une surface réactive très hétérogène et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la solution est réalisée.

La nature de la surface de l'adsorbant, sa forme et sa répartition granulométrique des particules sont également des paramètres jouant un rôle important dans l'adsorption. La concentration en ion métallique et la présence d'autres éléments peuvent affecter la vitesse d'adsorption. Cinétiquement, l'adsorption en phase liquide comprend trois étapes importantes

(Figure IV.2), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est sous agitation :

- ✓ diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée aussi *diffusion externe*,
- ✓ diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion interne ou *intraparticulaire*,
- ✓ réaction de sorption (adsorption et désorption).

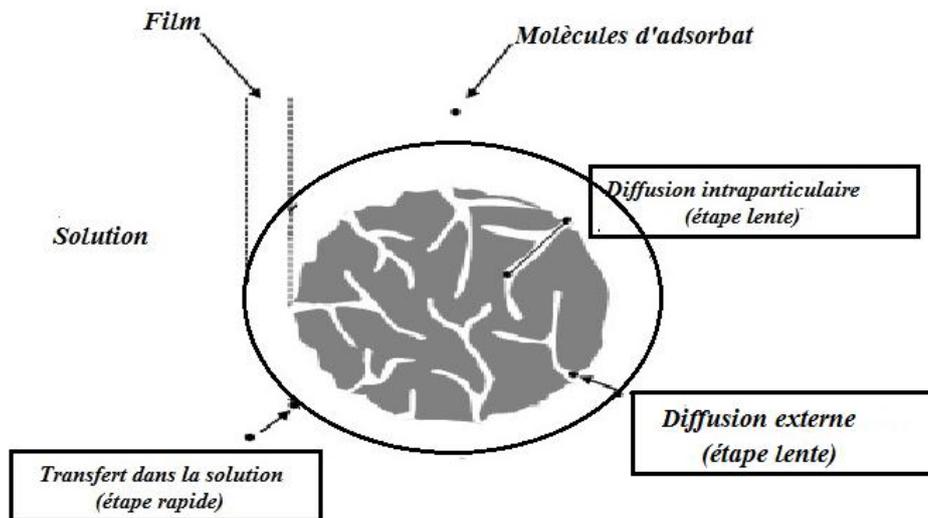


Figure IV.2. Transfert de masse pour l'adsorption sur un solide [34]

Une ou plusieurs des ces étapes peut ou peuvent être cinétiquement déterminante (s) ou limitative (s), ceci dépend principalement du mécanisme réactionnel, du soluté, de l'adsorbant et de la vitesse de l'agitation.

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation de l'adsorbat q_{ads} en fonction du temps ; q_{ads} est exprimée selon l'équation (1) :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

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).

L'équilibre d'adsorption est atteint après un certain temps de contact adsorbat-adsorbant.

Il existe plusieurs modèles cinétiques d'adsorption, ceux testés dans notre étude sont le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren exprimé par l'équation (2) [35] et celui du pseudo-second ordre exprimé par l'équation (3) [36].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(3)$$

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 vitesse du pseudo-premier ordre et second ordre (min^{-1} , min g/mg) et t est le temps (min).

IV.5. Approche théorique d'isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption, la représentation de la quantité du métal retenue q (voir eq 1) exprimée en mg/g en fonction de la concentration du métal à l'équilibre C_e (mg/l).

Une classification des isothermes d'adsorption a été proposée par Limousin et al. [37], elle est basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les quatre types d'isothermes sont représentés dans la figure IV.3.

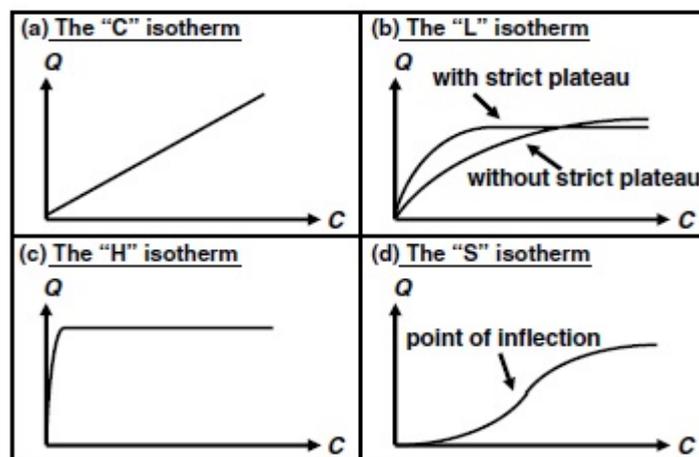


Figure IV.3: Quatre types d'isothermes [37]

- la forme H, dite de Haute affinité,
- la forme L, dite de Langmuir,
- la forme C, de partition constante,

- la forme S, dite Sigmoidale.

Les formes L et H sont couramment obtenues, notamment dans le cas de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse sur le charbon actif. La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand l'adsorbant exhibe une forte affinité pour le métal [37]. L'isotherme de forme C est bien une droite qui passe par l'origine, signifiant que le rapport entre la concentration du composé (métal) restant dans la solution et adsorbé est le même quelle que soit la concentration initiale. Ce rapport est le coefficient de partage K_p ou de distribution K_d (L/Kg). Cette isotherme est utilisée dans le cas de très faibles concentrations ou une gamme étroite de concentrations comme il a été observé dans la détection des traces des polluants. Alors que la forme S avec un point d'inflexion, est le résultat d'au moins deux mécanismes opposés ; c'est le cas des composés organiques non-polaires ayant une faible affinité vers les argiles [37].

Les deux modèles de Langmuir [38] et de Freundlich [39] sont généralement les plus communément utilisés.

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche,
- ✓ tous les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents et la surface est homogène,
- ✓ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{b q_{max} C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots(4)$$

Ou encore

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \dots\dots\dots(5)$$

Où q_{ads} : représente la quantité adsorbée du métal par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

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

b : Coefficient d'adsorption analogue à une constante d'équilibre.

Quant au modèle de Freundlich, il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_{ads} = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(6)$$

La forme linéarisée est :

$$\text{Ln } q_{ads} = \text{Ln } K_F + 1/n \text{ Ln } C_e \dots\dots\dots(7)$$

Où q_{ads} : représente la quantité adsorbée du métal par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

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

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

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

Il est admis que si $0,1 < n < 0,5$, l'adsorption est bonne, alors que $n > 0,5$ révèle une adsorption modérée ou faible. Si n (ou $1/n$) tend vers l'unité, l'isotherme devient linéaire de type C.

IV.6. Protocole de l'adsorption :

Les expériences d'adsorption des ions métalliques des solutions aqueuses ont été réalisées en mettant en contact une masse de 5 mg des matériaux mésoporeux préparés utilisés comme adsorbants dans un volume de 25 ml d'une solution aqueuse contenant l'ion métallique choisi à une concentration donnée. Le mélange est mis sous agitation pendant un temps donné, à pH et température donnés. Dans le cas des systèmes binaires, tertiaires et même multi-métalliques, les volumes en ion métallique sont de 10 ml.

IV.7. Résultats :

IV.7.1. Effet du temps de contact :

Les expériences de l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques : Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés préparés ont été réalisées à température ambiante ($25^\circ\text{C}\pm 2$), à pH de chaque solution de concentration initiale de 40 mg/l, durant 60 minutes. Les différentes courbes issues de ces expériences sont regroupées dans la figure IV.4 (A-C).

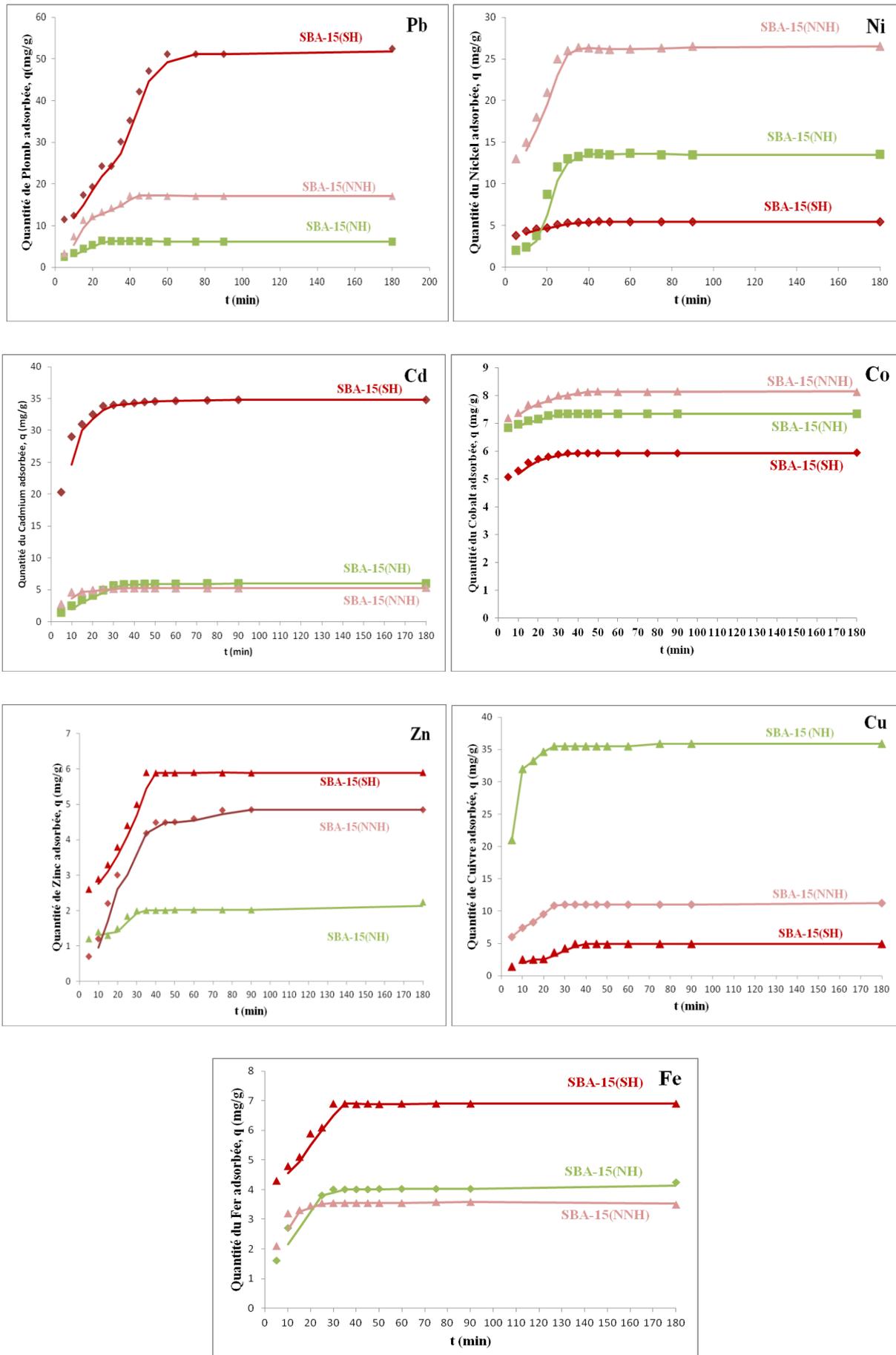


Figure IV.4(A). Adsorption des ions métalliques Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur les matériaux hybrides SBA-15(SH), SBA(NH) et SBA-15(NNH)- Effet du temps de contact.

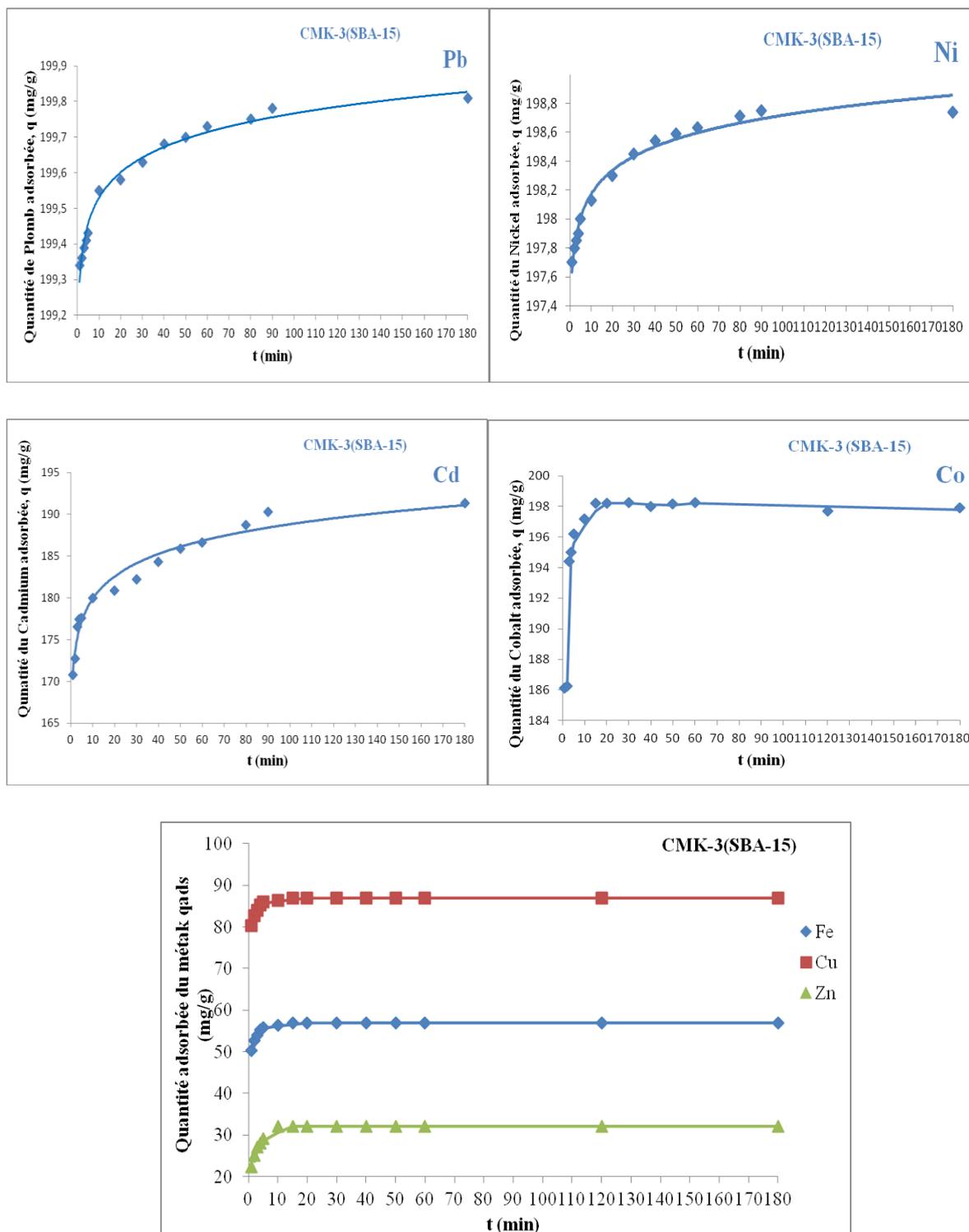


Figure IV.4(B). Adsorption des ions métalliques Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur CMK-3(SBA-15)- Effet du temps de contact.

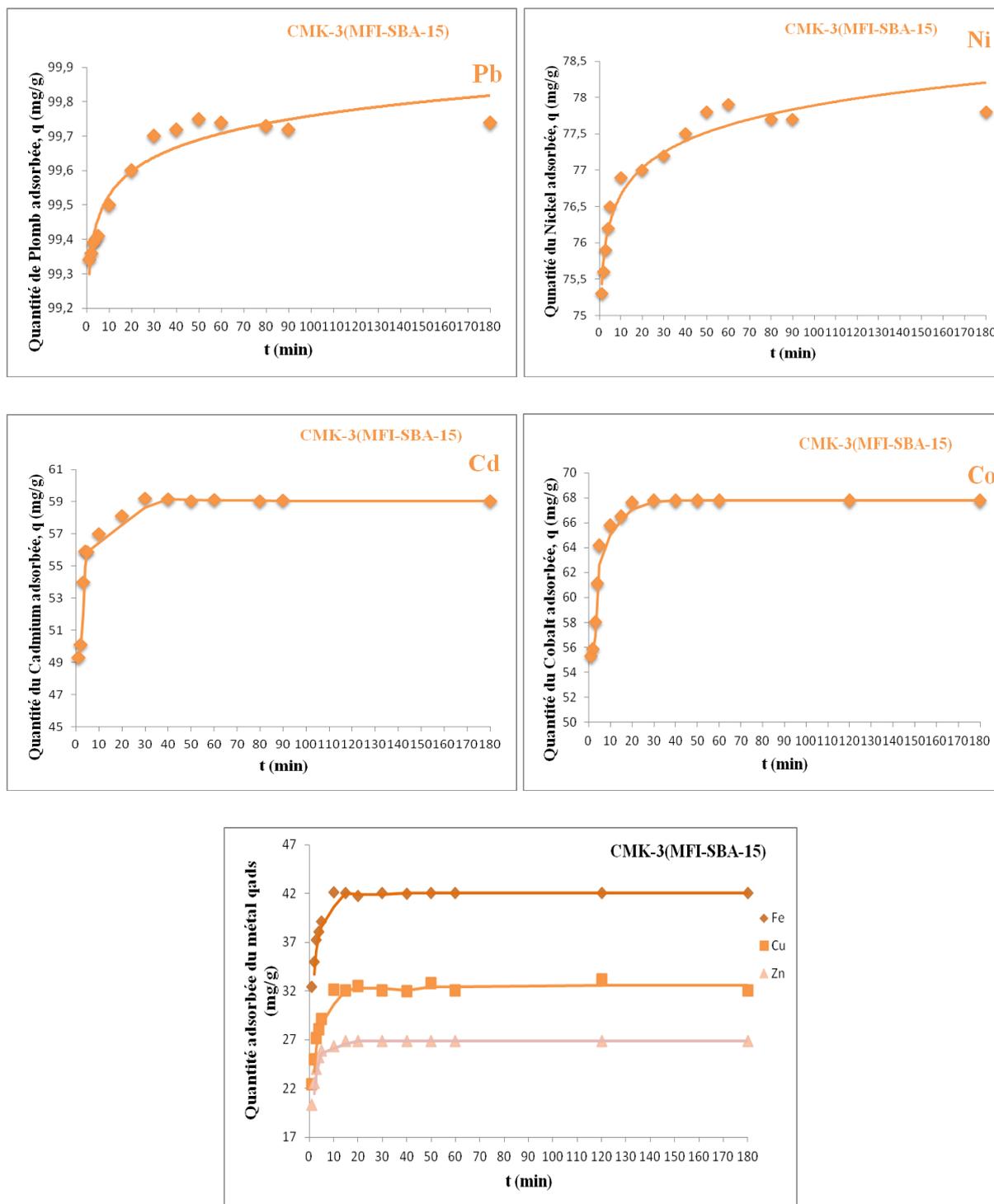


Figure IV.4(C). Adsorption des ions métalliques Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur CMK-3(MFI-SBA-15)- Effet du temps de contact.

L'ensemble des courbes présentées dans la figure IV.4 (A-C) et les quantités adsorbées (qads) à l'équilibre (tableau IV.5) montrent clairement la plus grande affinité des matériaux mésoporeux carbonés (répliques de SBA-15 et MFI-SBA-15) vis-à-vis des métaux lourds étudiés comparativement aux matériaux mésoporeux fonctionnalisés. Notons que les quantités

adsorbées sont nettement supérieures sur le CMK-3(SBA-15) et ceci quelle que soit la nature de l'ion métallique. Il est important de noter que le processus d'adsorption est très rapide sur les deux carbones mésoporeux ; sur le CMK-3(SBA-15) plus de 90% des ions métalliques sont éliminés au bout de 5 minutes pour le plomb, le nickel, le cobalt, et 10 minutes pour le cadmium, le fer, le cuivre et le zinc. L'équilibre est atteint après 30 minutes. Notons que sur le matériau mésoporeux carboné CMK-3(SBA-15), l'adsorption des ions métalliques étudiés suit l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Cd^{2+} \gg Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$. L'affinité de ces deux carbones mésoporeux vis-à-vis de ces ions métalliques est expliquée par la présence des fonctions C-O, -COOH et C=O (chapitre III, partie IRTF). Pour tous les métaux, les quantités adsorbées par le CMK-3(SBA-15) sont toujours supérieures à celles obtenues par le CMK-3(MFI-SBA-15). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence résiduelle de l'aluminium de l'agent structurant utilisé (MFI-SBA-15) et qui n'a pas été éliminé lors de la destruction de ce dernier par lavage par HF. L'aluminium résiduel étant chargé positivement pourrait s'adsorber à la surface du CMK-3(MFI-SBA-15) diminuant ainsi le nombre des sites d'adsorption. Il est important de noter que bien que la surface spécifique du matériau carboné CMK-3(MFI-SBA-15) soit nettement plus importante ($926 \text{ m}^2/\text{g}$) que celle de CMK-3(SBA-15) ($646 \text{ m}^2/\text{g}$) ses capacités d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques étudiés sont inférieures à celles du CMK-3(SBA-15) ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption des ces ions métalliques n'est pas une adsorption physique mais plutôt chimique [40].

Tableau IV.5. Quantités adsorbées (q_{ads}) à l'équilibre des ions métalliques par les différents adsorbants CMK-3(SBA-15), CMK-3(MFI-SBA-15), SBA-15(SH), SBA-15(NH) et SBA-15(NNH).

Ion Métallique	q ads (mg/g)					pH	Temps t (min)
	CMK-3(SBA-15)	CMK-3(MFI-SBA-15)	SBA-15(SH)	SBA-15(NH)	SBA-15(NNH)		
	$646 \text{ m}^2/\text{g}^a$	$926 \text{ m}^2/\text{g}^a$	$665 \text{ m}^2/\text{g}^a$	$222 \text{ m}^2/\text{g}^a$	$130 \text{ m}^2/\text{g}^a$		
Pb (II) 4,01 ^b	199,7	99,7	51	6,26	17,2	5,2	60
Ni (II) 4,04 ^b	198,7	77,7	5,4	13,6	26,4	5,2	
Co (II) 4,23 ^b	198,4	67,8	5,9	7	8	5,35	
Cd (II) 4,26 ^b	186,5	59	34	5,8	5,2	6,02	
Cu (II) 4,19 ^b	87	32,5	4,9	35,5	11	4,77	
Fe (III) 4,80 ^b	57	42,5	6,8	4	3,5	3,04	
Zn (II) 4,30 ^b	32	27	5,9	2	4,5	5,9	

a : surface spécifique S_{BET} (m^2/g), b : rayon ionique hydraté (Å).

Le tableau IV.5 montre d'une part que quel que soit l'adsorbant les quantités adsorbées du plomb, nickel, cadmium et cobalt sont plus importantes que celles du cuivre, fer et zinc et que d'autre part que les affinités des ions Pb (II), Ni (II), Co (II) et Cd (II) vis-à-vis des adsorbants étudiés évoluent inversement aux rayons ioniques hydratés de ces ions ce qui est en accord avec d'autres auteurs [40-44].

Il est important de noter que l'affinité de l'ion Cu(II) vis-à-vis des adsorbants étudiés est plus faible que celles des ions Co (II) et Cd (II) bien que son rayon ionique soit plus faible ceci pourrait s'expliquer par la différence de solubilité de leurs nitrates à température ambiante (Tableau IV.6). Un résultat analogue est observé pour l'adsorption de l'ion Zn(II) en comparaison avec celle de l'ion Fe (III) sur les adsorbants étudiés à l'exception de SBA-15(NNH).

Tableau IV.6. Solubilité de quelques ions métalliques étudiés [45].

Ion métallique	Pb(II)	Ni(II)	Co(II)	Cd(II)	Cu(II)	Fe(III)	Zn(II)
Solubilité à 25°C dans 100g d'H ₂ O	Pb(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Zn(NO ₃) ₂
	37,38	49,8	50,8	/	59,8	46,57	54,6
Électronégativité de Pauling (v)	2,33	1,91	1,88	1,69	1,90	1,83	1,65

Le tableau IV.7 montre que le carbone mésoporeux est un candidat potentiel pour l'adsorption des métaux lourds ; la fonctionnalisation de ce carbone permet dans certains cas d'exalter sa capacité d'adsorption et dans d'autres cas de l'inhiber ; prenons comme exemple l'adsorption des ions cadmium sur CMK-3 ; la fonctionnalisation du CMK-3 par une amine inhibe son adsorption par contre sa fonctionnalisation par la cystéine l'exalte.

Tableau IV.7. Quantités adsorbées de quelques métaux lourds par CMK-3 et CMK-3 modifié.

Matériaux carbonés *	Quantités adsorbée du métal (mg/g)							Référence
	Pb	Ni	Co	Cd	Cu	Fe	Zn	
-Carbone mésoporeux activé par l'acide nitrique (CMK-3-O) <i>0.05g^a, 5^b, 25°C^c, 5 jours^d, 0.3mM^e</i>	94	/	/	40,4	/	/	/	[46]
-Carbone mésoporeux carboxylé (CMK-3-COOH) <i>0.5g/l, 5, 25°C, 60 min, 100 ppm</i>	/	/	/	128,6	/	/	/	[47]
-Carbone mésoporeux greffé (CMK-3-L-Cysteine) <i>0.5g/l, 5, 25°C, 60 min, 100 ppm</i>	/	/	/	198	/	/	/	[48]
-Carbone mésoporeux oxydé (O-CMK-3) <i>10mg, 5, 20°C, 24h, 100 ppm</i>	177	/	/	48	32	/	59	[48] [48]
-Carbone mésoporeux aminé (A-CMK-3) <i>10mg, 5, 20°C, 24h, 100 ppm</i>	177	/	/	68	38	/	27	
-Carbone mésoporeux réplique de SBA-15 (CMK-3) <i>5mg, 25°C, 60 min, 40ppm</i>	199,7 (5,2) ^f	198,7 (5,2) ^f	198,4 (5,35) ^f	186,5 (6,02) ^f	87 (4,77) ^f	57 (3,04) ^f	32 (5,9) ^f	Ce travail

a: masse de l'adsorbant (g) ou sa concentration (g/l), *b*: pH, *c*: température (°C), *d*: temps d'équilibre (min, h ou jours), *e*: [Métal]₀ (ppm) et *f*: pH de la solution métallique.

La comparaison des capacités d'adsorption des matériaux hybrides vis-à-vis des ions métalliques étudiés (tableau IV.5) donne les classements suivants : pour le matériau thiolé : $Pb^{2+} > Cd^{2+} \gg \gg Fe^{3+} > Co^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$, et pour les deux matériaux aminés SBA-15(NH) et SBA-15(NNH), les classements sont respectivement, $Cu^{2+} \gg Ni^{2+} > Co^{2+} \sim Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$ et $Ni^{2+} > Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \sim Fe^{3+}$.

La grande affinité du matériau thiolé vis à vis des ions de plomb est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [49,50,51]. Ceci pourrait s'expliquer par le principe HSAB(Hard and Soft Acids and Bases), aussi connu sous le nom théorie HSAB ou concept acide-base de Pearson ; selon cette théorie les acides mous réagissent plus vite et forment des liaisons plus fortes avec les bases molles, alors que les acides durs réagissent plus vite et forment des liaisons plus fortes avec les bases dures, lorsque les autres facteurs sont égaux. Comparons par exemple l'affinité des groupes thiol vis à vis des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} ; le paramètre de dureté absolu des groupes thiol considéré comme une base molle est égale à 4,1, tandis que ceux de Pb^{2+} et Cd^{2+} sont respectivement 8.5 et 10.3[51] ce qui explique, selon la théorie HSAB, la plus grande affinité des groupes thiol vis-à-vis des ions Pb^{2+} .

L'efficacité des matériaux fonctionnalisés par les ligands thiols dans l'adsorption des métaux lourds est attribuée à la chimie de complexation entre le ligand et le métal, la spécificité d'un ligand particulier vers la cible (ion métallique) étant le résultat d'une interaction conventionnelle acide-base entre les deux. Les groupes thiols ont l'aptitude à se lier avec tous les métaux et en particulier avec les ions Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+ , considérés comme des acides de Lewis mous dans laquelle des interactions spécifiques auront lieu entre les deux [52,53].

La grande affinité du matériau aminé SBA-15(NH) vis à vis des ions de cuivre est en bon accord avec les travaux d'autres auteurs [54-58]. Benhamou et al. [56] ont étudié l'adsorption des ions métalliques Cu(II), Cd(II), Co(II) et Pb(II) sur des matériaux mésoporeux MCM-41 et MCM-48 fonctionnalisés par le N-N-diméthyl-dodecylamine (DMDDA) et le dodecylamine (DDA) ; Ces deux adsorbants ont montré des affinités exceptionnelles vers les ions de cuivre comparativement aux autres ions ; la coloration des matériaux étudiés après adsorption indique que les cations sont immobilisés via une complexation avec les groupes amines (figure IV.5) [59]. Mureseanu et al. [54] ont utilisé le matériau SBA-15 fonctionnalisé par le N-propylsalicylaldimino pour l'adsorption des ions de cuivre cobalt, cadmium et zinc ; la meilleure capacité d'adsorption a été obtenue pour les ions de cuivre

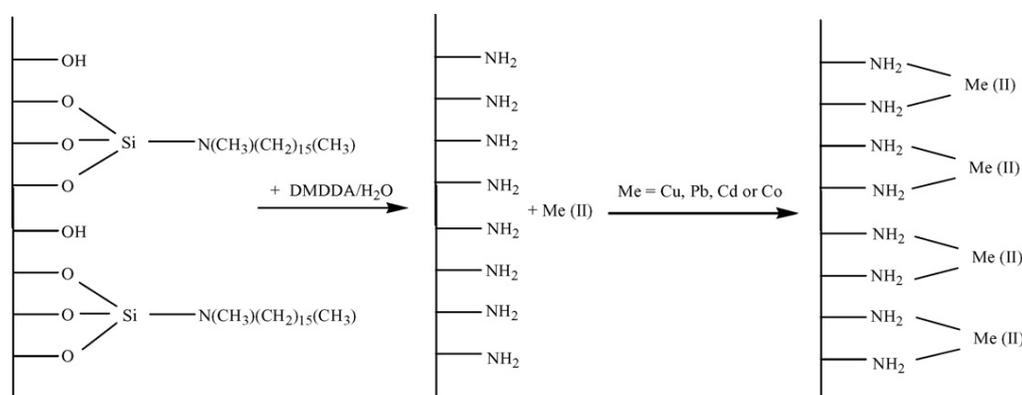


Figure IV.5. Mécanisme proposé pour l'adsorption des métaux lourds sur MCM-41 et MCM-48 [56].

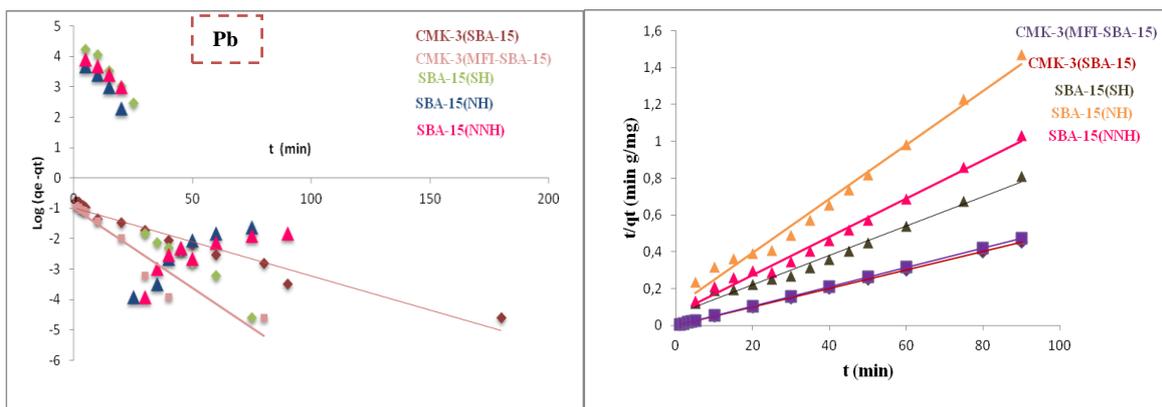
Comparativement aux ions $Pb(II)$, $Co(II)$ et $Zn(II)$, la meilleure affinité des matériaux fonctionnalisés par les groupes amino vis à vis des ions $Cu(II)$ a été expliquée par la forte liaison établie entre les amines et le cuivre [54,55,57]. Il est important de noter que la présence d'un deuxième atome d'azote dans l'organosilane (amino-ethylamino propyltriméthoxysilane) fait baisser de 2/3 la capacité d'adsorption des ions $Cu(II)$ (Tableau

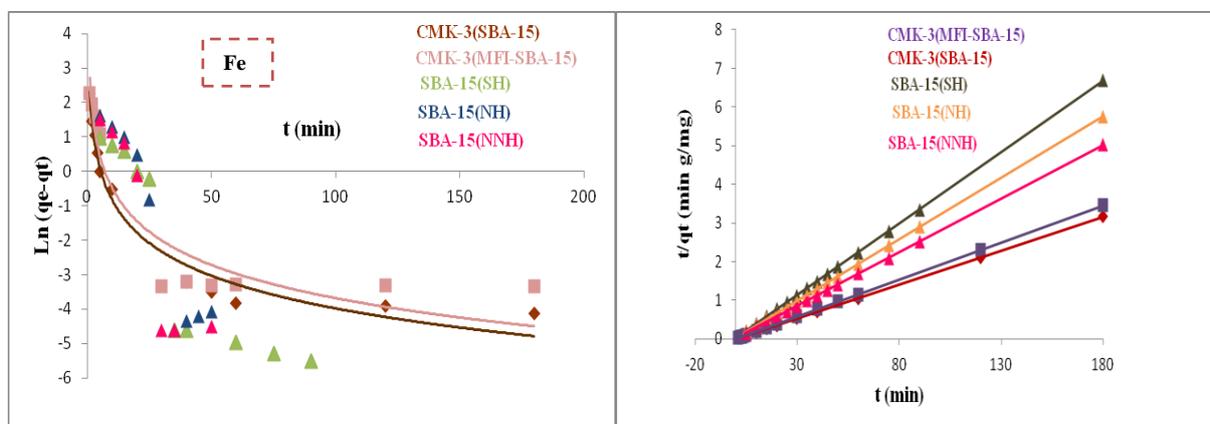
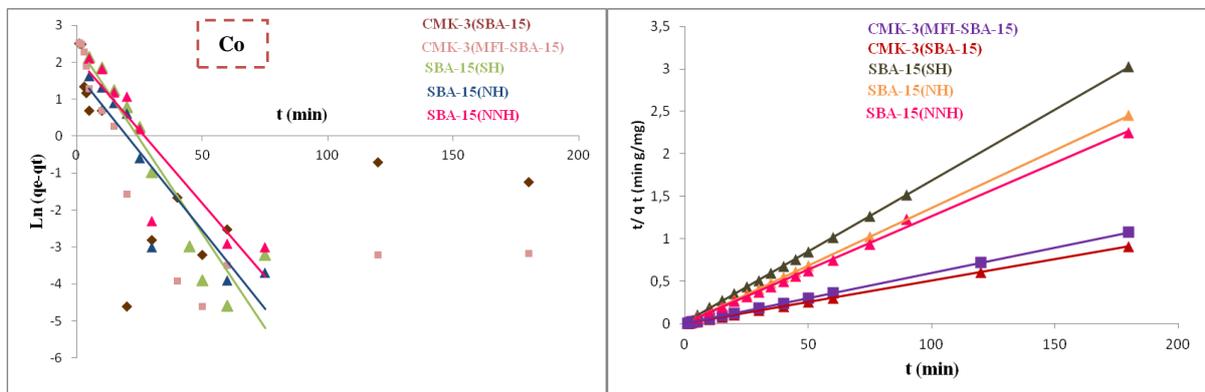
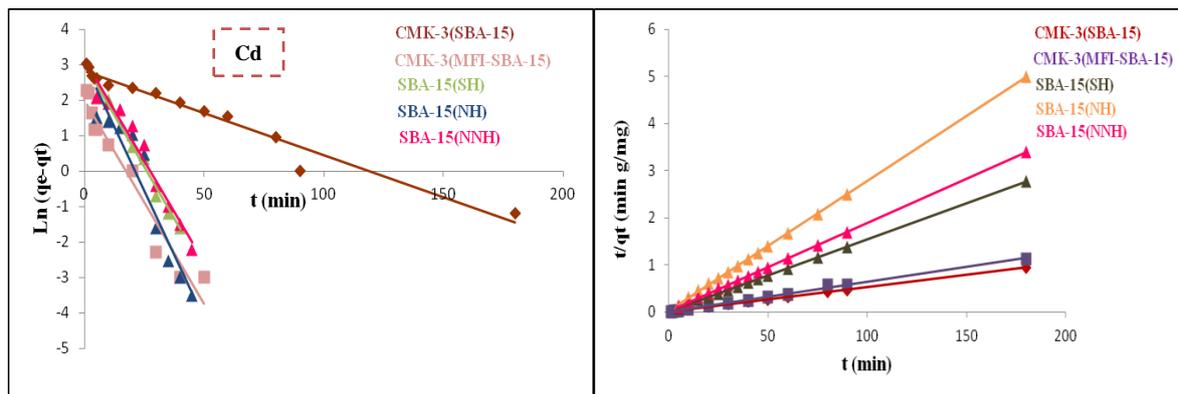
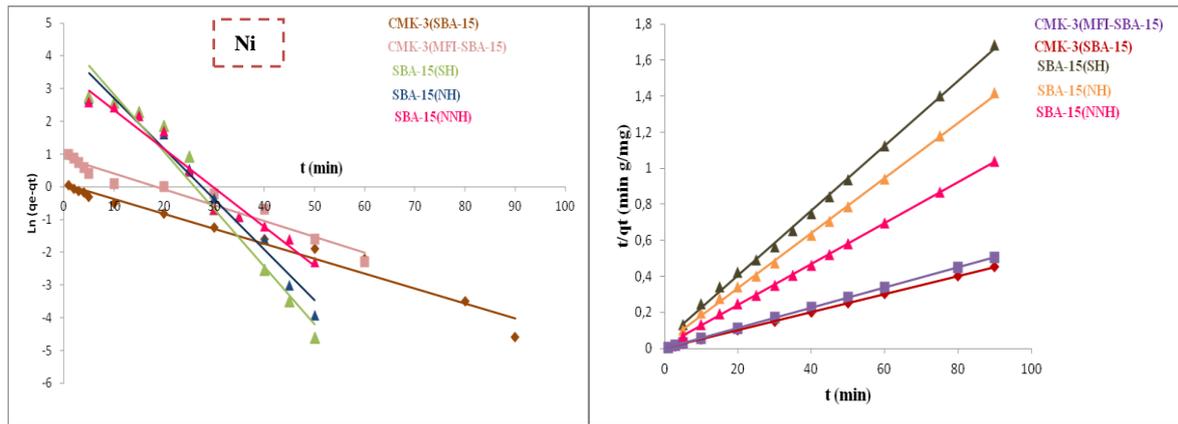
IV.5). Cette diminution drastique de la capacité d'adsorption est expliquée par le fait que les groupes amines forment entre eux un domaine spécifique et peuvent facilement interagir avec les groupes amines adjacents via des liaisons hydrogènes, ce qui conduit à une diminution de leur réactivité [60].

Le tableau IV.5 montre que les capacités d'adsorption des métaux lourds étudiés sur les matériaux hybrides préparés ne sont pas corrélées à la surface spécifique ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption des ces ions métalliques n'est pas une adsorption physique mais plutôt chimique [40] comme cela a été trouvé sur les matériaux carbonés.

Les résultats exposés dans ce chapitre mettent en évidence d'une part que le matériau thiolé est plus performant dans l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) et que les matériaux aminés SBA-15(NH) et SBA-15(NNH) sont plus performants dans l'adsorption respectivement des ions Cu(II) et Ni(II) et que d'autre part le matériau carboné CMK-3(SBA-15) est le plus performant quel que soit le métal étudié.

Nous avons testé dans notre étude le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren exprimé par l'équation 2 et celui du pseudo-second ordre exprimé par l'équation (3) ; Pour cela, nous avons tracé : $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le pseudo 1^{er} ordre, et t/q_t en fonction du temps pour le pseudo 2nd ordre (figure IV.6) et les valeurs des constantes de vitesse k_1 (min^{-1}) et k_2 (min g/mg) ainsi que les coefficients de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau IV.8. Les expériences ont été réalisées pour une durée de 60 minutes et avec des concentrations initiales en métal de 40mg/l.





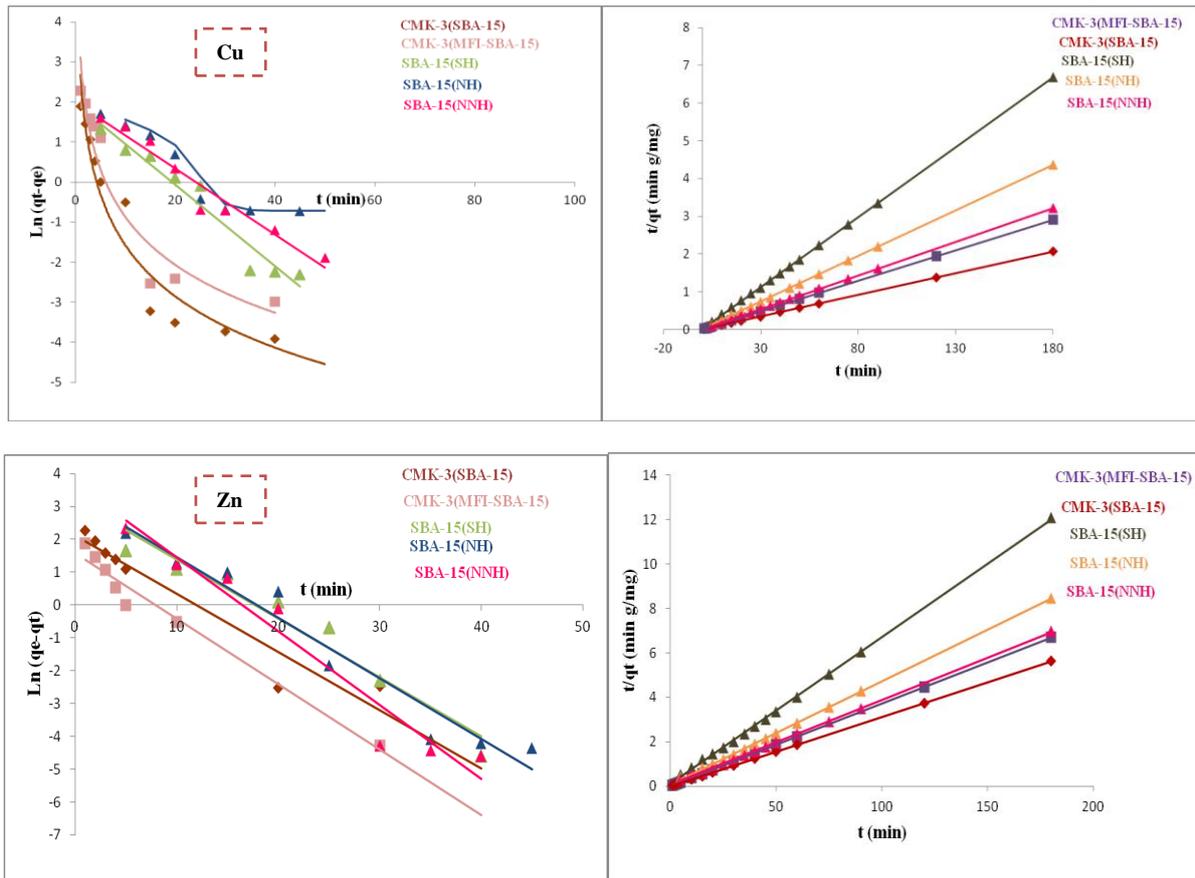


Figure IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les différents adsorbants synthétisés selon les pseudos 1^{er} et 2nd ordre.

Tableau IV.8. Paramètres cinétiques selon les pseudos 1^{er} et 2nd ordre.

Ion métallique	Adsorbant	qads _e (mg/g)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 nd ordre		
			k1 (min ⁻¹)	q _{e1} (mg/g)	R ²	k2 (min g/mg)	q _{e2} (mg/g)	R ²
Pb(II)	CMK-3(SBA-15)	199,70	2,23	0,95	0,85	0,625	200	1
	CMK-3(MFI-SBA-15)	99,70	2,31	0,93	0,81	0,889	88,7	1
	SBA-15(SH)	51	0,23	12,04	0,86	2,5	53,60	0,98
	SBA-15(NH)	6,26	0,196	5,56	0,82	4,25	6,80	0,98
	SBA-15(NNH)	17,20	0,182	8,55	0,82	1,35	13,20	0,98
Ni (II)	CMK-3(SBA-15)	198,7	0,105	1,02	0,87	0,36	200	1
	CMK-3(MFI-SBA-15)	77,70	0,111	2,21	0,85	0,16	78,60	1
	SBA-15(SH)	5,40	0,40	95,72	0,86	0,065	5,55	0,99
	SBA-15(NH)	13,60	0,35	67,80	0,86	0,144	13,35	0,99
	SBA-15(NNH)	26,40	0,27	32,70	0,86	0,56	27,72	0,99
Co(II)	CMK-3(SBA-15)	198,40	/	/	/	7,6	196,08	1
	CMK-3(MFI-SBA-15)	67,50	/	/	/	4,2	66,56	1
	SBA-15(SH)	5,90	0,23	12,04	0,86	3,4	5,98	0,99
	SBA-15(NH)	7	0,20	5,56	0,82	1,11	7,53	1
	SBA-15(NNH)	8	0,17	8,55	0,82	1,4	7,96	0,99

Cd (II)	CMK-3(SBA-15)	186,50	0,54	16,06	0,86	1,1	192,30	0,99
	CMK-3(MFI-SBA-15)	59	0,26	6,82	0,84	1,11	56,25	0,99
	SBA-15(SH)	34	0,27	19,04	0,86	0,35	33,36	0,99
	SBA-15(NH)	5,80	0,33	19,11	0,80	0,05	6,03	0,99
	SBA-15(NNH)	5,20	0,26	21,34	0,86	0,13	5,35	0,99
Fe (III)	CMK-3(SBA-15)	57	/	/	/	2,15	57,47	1
	CMK-3(MFI-SBA-15)	42,5	/	/	/	0,9	42,08	1
	SBA-15(SH)	6,80	/	/	/	0,04	7,03	0,99
	SBA-15(NH)	4	/	/	/	0,03	3,45	0,99
	SBA-15(NNH)	3,50	/	/	/	0,06	3,61	1
Cu (II)	CMK-3(SBA-15)	87	/	/	/	2,9	86,95	0,99
	CMK-3(MFI-SBA-15)	32,5	/	/	/	1,8	32,11	1
	SBA-15(SH)	4,9	0,23	7,02	0,84	0,38	4,03	0,99
	SBA-15(NH)	35,50	0,17	7,30	0,86	0,1	34,14	1
	SBA-15(NNH)	11	0,19	7,06	0,84	0,37	11,38	1
Zn (II)	CMK-3(SBA-15)	32	0,41	8,03	0,82	1,1	32,05	1
	CMK-3(MFI-SBA-15)	27	0,44	4,42	0,86	1,1	26,95	1
	SBA-15(SH)	5,90	0,41	21,15	0,84	0,002	5,10	0,99
	SBA-15(NH)	2	0,42	24,23	0,86	0,005	2,15	0,99
	SBA-15(NNH)	4,50	0,51	37,92	0,86	0,01	4,62	0,99

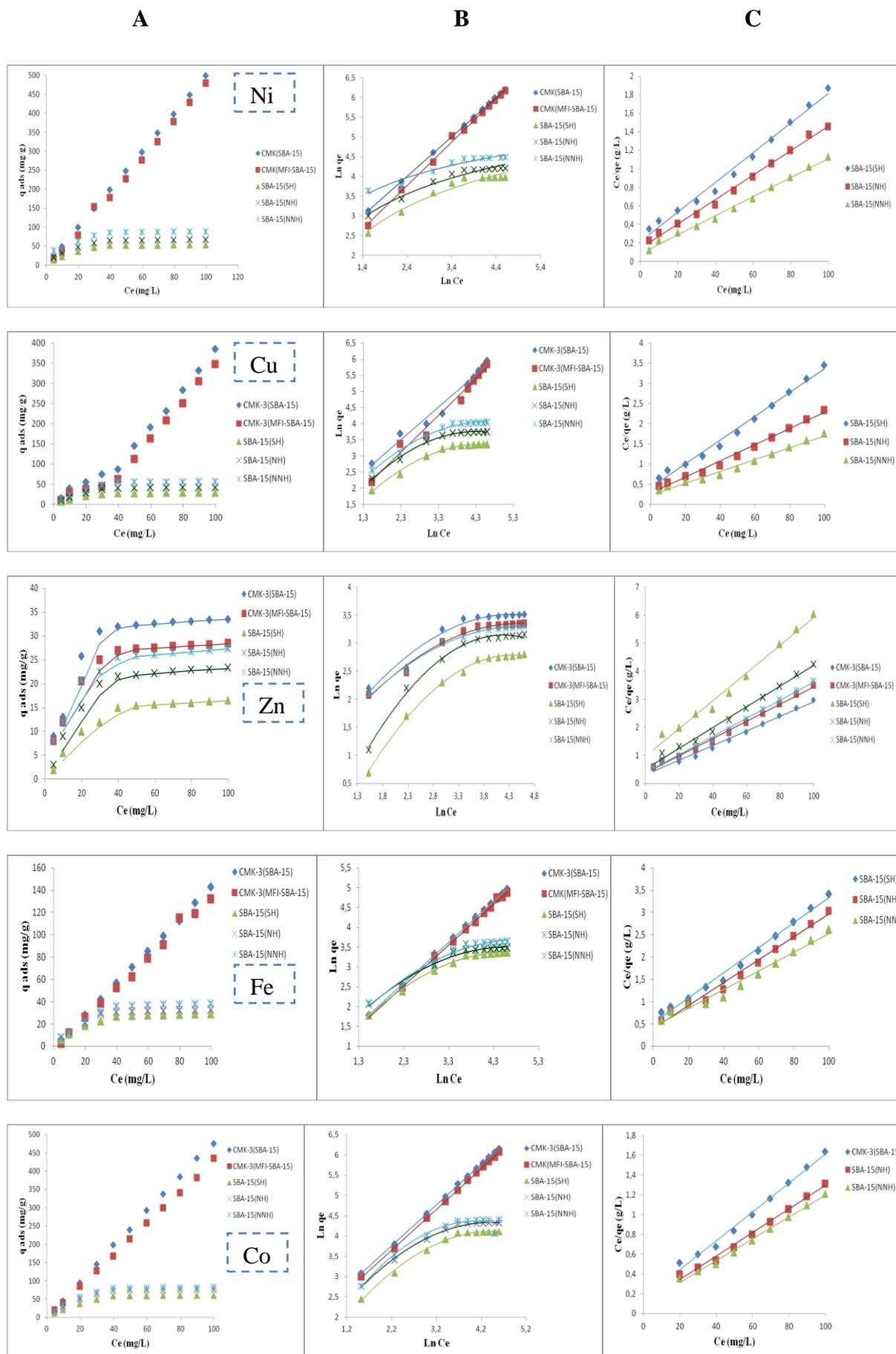
D'après les résultats présentés dans le tableau IV.8, nous remarquons que, dans le cas de la cinétique du pseudo premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement et celle déterminée par calcul sont très différentes par contre elles sont très proches en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo 2nd ordre ce qui montre que ce modèle s'applique bien dans l'adsorption des métaux lourds étudiés sur les différents adsorbants synthétisés, les coefficients de corrélation R^2 sont proches de l'unité.

IV.7.2. Effet de la concentration initiale du métal : Isotherme d'adsorption :

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions métalliques sur les quantités adsorbées sur les différents adsorbants synthétisés. Les tests ont été réalisés en faisant varier les concentrations initiales en ions métalliques de 5 à 100mg/l, à température ambiante ($25^{\circ}\text{C}\pm 2$), à pH de la solution obtenue et pendant une heure.

❖ Résultats

Les différentes isothermes d'adsorption des ions métalliques sur les différents adsorbants préparés sont représentées dans la figure IV.7. Les différents paramètres issus de la modélisation de ces isothermes selon les deux modèles de Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau IV.9.



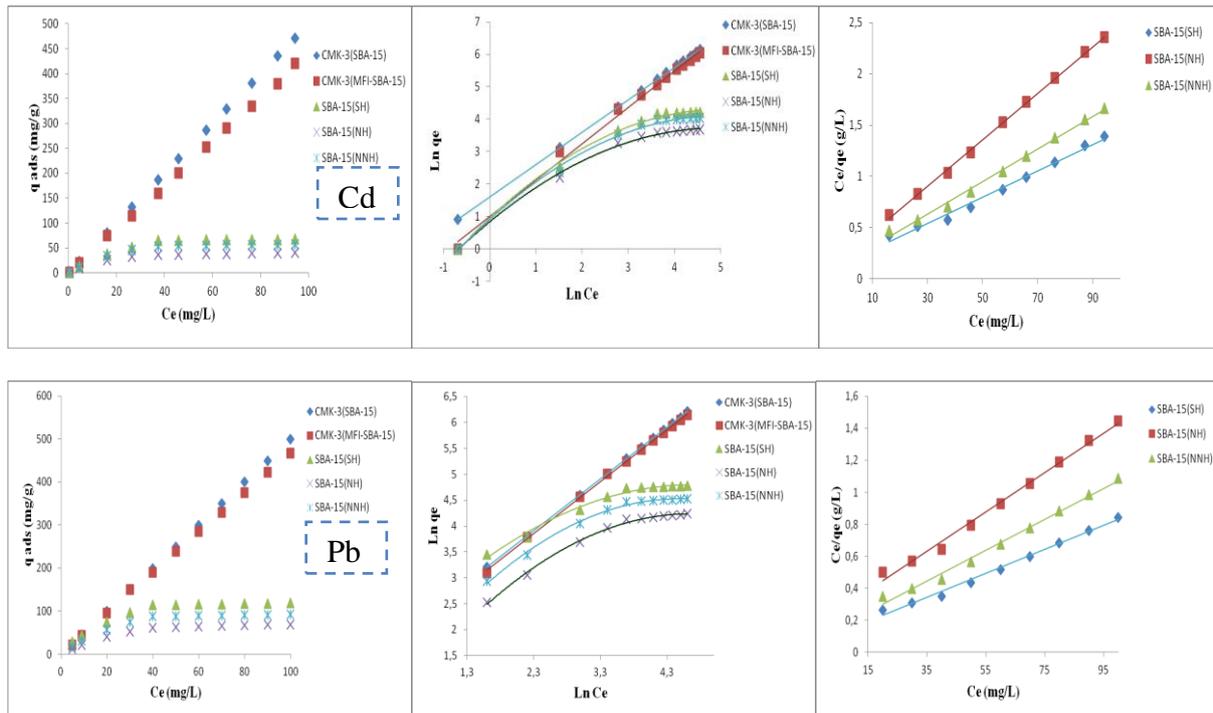


Figure IV.7. A : Isothermes d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les adsorbants synthétisés.
Modélisation :
B : selon le modèle de Langmuir.
C : selon le modèle de Freundlich.

Tableau IV.9. Paramètres d'adsorption, selon les modèles de Freundlich et Langmuir, des différents ions métalliques.

Ion métallique	Adsorbant	q _{ads,e} (mg/g)	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
			K _F (l/mg) ^{1/n} (mg/g)	1/n	R ²	q _{max} (mg/g)	b(l/mg)	R ²
Pb(II)	CMK-3(SBA-15)	199,70	4,98	1,00	1	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	99,70	4,66	1,00	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	51	/	/	/	49,33	0,093	0,99
	SBA-15(NH)	6,26	/	/	/	8,10	0,061	0,99
	SBA-15(NNH)	17,20	/	/	/	14,16	0,088	0,99
Ni (II)	CMK-3(SBA-15)	198,70	4,98	1,00	0,99	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	77,70	3,09	1,1	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	5,40	/	/	/	6,24	0,074	0,98
	SBA-15(NH)	13,60	/	/	/	15,75	0,092	0,99
	SBA-15(NNH)	26,40	/	/	/	24,08	0,121	0,99
Co(II)	CMK-3(SBA-15)	198,40	4,71	1,00	0,99	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	67,80	4,23	1,00	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	5,90	/	/	/	6,30	0,098	0,99
	SBA-15(NH)	7	/	/	/	8,40	0,113	0,99
	SBA-15(NNH)	8	/	/	/	9,09	0,120	0,99

Cd (II)	CMK-3(SBA-15)	186,5	4,97	1	1	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	59	2,73	1,12	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	34	/	/	/	37,52	0,085	0,98
	SBA-15(NH)	5,80	/	/	/	6,10	0,124	0,99
	SBA-15(NNH)	5,20	/	/	/	6,89	0,101	0,99
Fe (III)	CMK-3(SBA-15)	57	1,24	1,03	0,99	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	42,5	1,17	1,03	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	6,80	/	/	/	5,46	0,054	0,99
	SBA-15(NH)	4	/	/	/	3,81	0,065	0,98
	SBA-15(NNH)	3,50	/	/	/	4,74	0,048	0,98
Cu (II)	CMK-3(SBA-15)	87	3,28	1,00	0,99	/	/	/
	CMK-3(MFI-SBA-15)	32,50	1,65	1,00	0,99	/	/	/
	SBA-15(SH)	4,90	/	/	/	3,89	0,071	0,99
	SBA-15(NH)	35,5	/	/	/	39,75	0,073	0,99
	SBA-15(NNH)	11	/	/	/	8,02	0,063	0,98
Zn (II)	CMK-3(SBA-15)	32	/	/	/	38,46	0,083	0,98
	CMK-3(MFI-SBA-15)	27	/	/	/	32,46	0,084	0,99
	SBA-15(SH)	5,40	/	/	/	6,20	0,05	0,98
	SBA-15(NH)	2	/	/	/	2,10	0,07	0,99
	SBA-15(NNH)	4,50	/	/	/	3,95	0,086	0,99

D'après le tableau IV.6, nous pouvons déduire que l'adsorption des ions métalliques tels que : Pb (II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Fe(III) et Cu(II) se fait selon le modèle de Freundlich avec des bons coefficients de corrélation ($R^2 = 1-0,99$) et n égale à l'unité dans la plupart des cas ; exceptionnellement pour le zinc dans lequel l'adsorption se fait selon le modèle de Langmuir. Sur les matériaux thiolés et aminés, le modèle de Langmuir est le prédominant et les valeurs de q_{\max} trouvées sont comparables avec celles déterminées expérimentalement.

IV.7.3. Effet du pH :

Il est généralement connu que le pH est un des plus importants paramètres influençant l'élimination des métaux lourds existants dans les eaux usées. Pour cela, nous avons étudié l'influence du pH dans un intervalle allant de 2 à 9 sur l'adsorption des ions métalliques sur les trois adsorbants CMK-3(SBA-15), SBA-15(SH) et SBA-15(NH) de masse 5mg et ceci pour un temps de contact d'une heure, une concentration en ions métalliques de 40 mg/l et à température ambiante ($25^{\circ}\text{C}\pm 2$) (figure IV.7 A-C). Le pH a été ajusté à la valeur désirée par l'ajout d'une solution de HCl (0,1M) ou de NaOH (0,1M).

La figure IV.8 montre que l'évolution de l'adsorption en fonction du pH dépend de la nature de l'adsorbant et de la nature de l'ion métallique. Sur le matériau thiolé (figure IV.8 A), cette

influence est plus marquée pour les ions métalliques (Pb(II) et Cd(II)), plus modérée pour les ions métalliques (Co(II), Fe(III) et Zn(II)) et négligeable pour l'ion métallique (Cu(II)). Sur le matériau aminé (figure IV.8 B), l'influence du pH est beaucoup plus marquée pour les ions métalliques (Cu(II), Ni(II) et Zn(II)), plus modérée pour les ions (Pb(II), Co(II) et Cd(II)) et négligeable pour l'ion métallique Fe(III). Sur le matériau carboné (figure IV.8 C), l'influence du pH est importante pour la rétention des ions métalliques (Cd(II), Co(II), Pb(II) et Ni(II)), elle est modérée pour les ions métalliques Cu(II) et est négligeable pour les ions métalliques (Zn(II) et Fe(III)).

Sur le matériau thiolé, à pH acide = 2, les quantités adsorbées sont faibles ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les ions H_3O^+ entrent en compétition avec les ions métalliques chargés positivement sur les sites d'adsorption. Morales et al. [61].

Une légère augmentation des quantités adsorbées est obtenue pour les ions de Ni(II), Cd (II), Co (II), Fe (II), Zn (II) et Cu (II), quand le pH varie de 3 à 4 c'est à dire quand la concentration en ions H_3O^+ diminue ce qui conforte l'explication précédente. Il est important de noter que cette augmentation est plus élevée dans le cas du plomb montrant ainsi la grande affinité de la fonction $-SH$ vis-à-vis de ces ions même en milieu fortement acide. Sur le matériau thiolé, le pH optimal pour l'adsorption des métaux lourds étudiés est de 5,2.

En milieu alcalin, une légère diminution est notée pour tous les ions. Généralement, les métaux précipitent sous forme d'hydroxydes en milieu alcalin, ce qui diminue le taux de leur adsorption.

Dans le phénomène d'adsorption d'un métal M, les adsorbats sont : M^{2+} , MOH^+ , $M(OH)_2$, $M(OH)_3^-$ et $M(OH)_4^-$ [62,63].

Quant au matériau aminé, SBA-15 (NH), (figure IV.8 (B)), quel que soit le métal, les quantités adsorbées à pH = 2-4 sont faibles comparativement à celles obtenues avec le matériau thiolé ceci pourrait s'expliquer par la présence supplémentaire des ions $-NH_3^+$ suite à la protonation en milieu acide de la fonction $-NH_2$ de l'organosilane ce qui augmenterait la répulsion électrostatique vis-à-vis des cations métalliques [56,64,65]. Quand le pH augmente, les quantités adsorbées croissent ce qui pourrait être attribué à la déprotonation de la fonction $-NH_2$ augmentant ainsi l'attraction électrostatique vis-à-vis des cations métalliques [64,66-68].

Les quantités optimales adsorbées pour chaque métal sont obtenues à pH compris entre 5,5 et 6,8. Au delà, en milieu alcalin nous notons une diminution des quantités adsorbées à cause de leur précipitation sous forme d'hydroxydes et parfois sous forme d'oxydes [61].

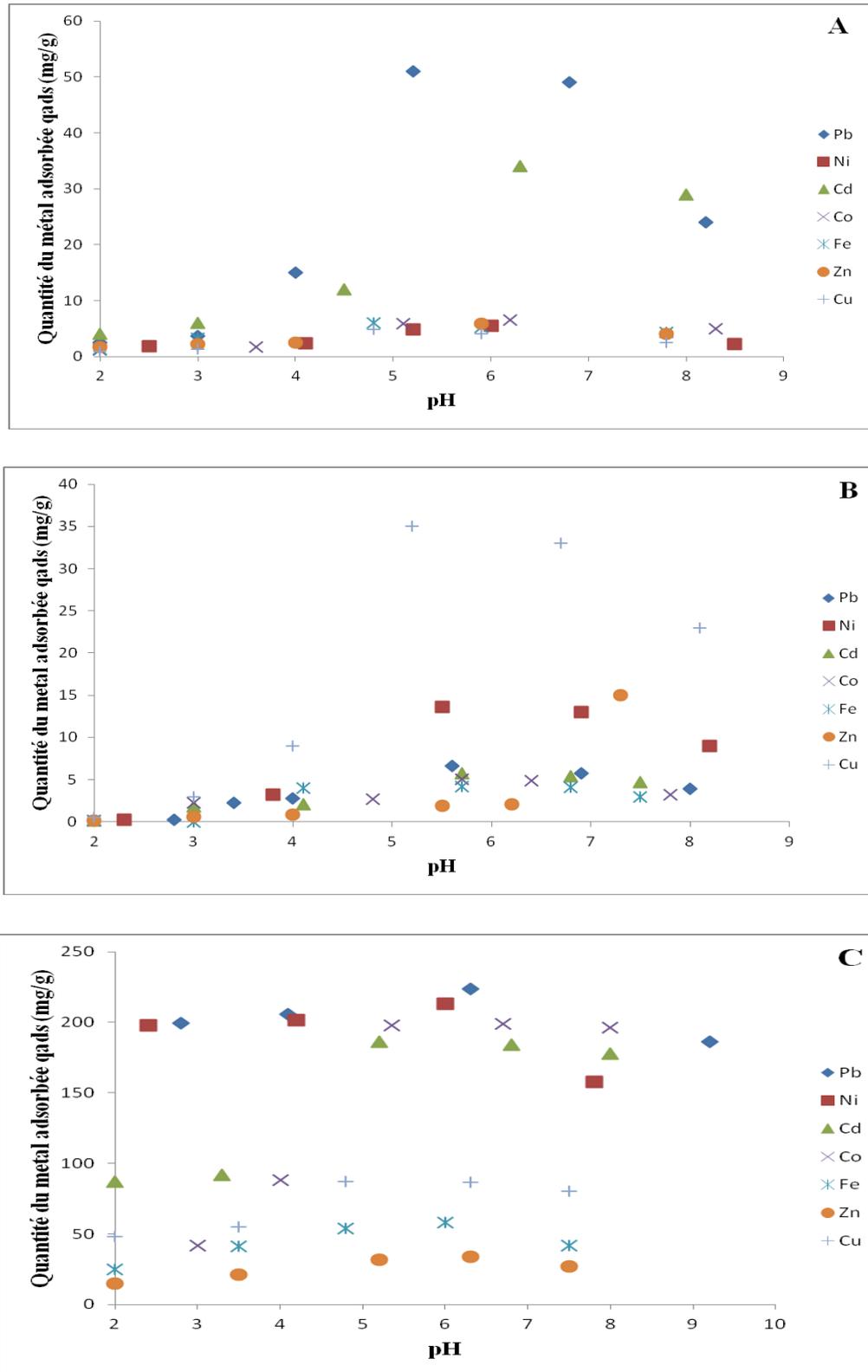


Figure IV.8. Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Fe (III), Zn (II) et Cu (II) sur les adsorbants SBA-15(SH) (A), SBA-15(NH) (B) et CMK-3(SBA-15) (C). ($C_0 = 40\text{mg/l}$, $m = 5\text{mg}$, $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$, $t = 60\text{min}$).

La figure IV.8 (C) illustre les résultats de l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Ni(II), Cd (II), Co (II), Fe (III), Zn (II) et Cu (II) sur CMK-3(SBA-15) en fonction du pH. Les quantités adsorbées du plomb et du nickel évoluent de façon analogue en fonction du pH. Le point isoélectrique du CMK-3 (pH_{pzc}) est à 3,3 [69]. Au-delà de ce point, la surface de CMK-3 (SBA-15) est chargée négativement, ce qui est en faveur de l'adsorption de tous les ions métalliques. A $pH < 3,3$ (pH_{pzc}), la surface du CMK-3 est chargée positivement ce qui entraîne une répulsion électrostatique vis-à-vis des cations métalliques.

Notons que les quantités adsorbées diminuent pour les ions Pb (II) et Ni (II) respectivement à $pH = 9$ et 8 ce qui pourrait s'expliquer d'une part par la répulsion électrostatique entre la charge négative de CMK-3(SBA-15) et celles des espèces $Pb(OH_3)^-$ et $Pb(OH_4)^-$ dans le cas de l'adsorption du plomb [62], et celles des espèces $Ni(OH_3)^-$ dans le cas de l'adsorption du nickel [70], et d'autre part par la précipitation des métaux sous forme d'hydroxyde à pH alcalin [71-73].

Quand le pH varie de 4 à 5,5 l'adsorption de cadmium et de cobalt est exaltée ; le maximum d'adsorption est obtenu à $pH = 5,3$ en accord avec les résultats publiés par Mansour et al. [74].

IV.7.4. Effet de la dose de l'adsorbant :

Nous avons étudié l'évolution des quantités adsorbées en ion métallique (plomb, nickel, cuivre) en fonction de la dose de l'adsorbant, à température ambiante, concentration initiale de 40 mg/l, pH de chaque solution, pendant une heure. Les masses de l'adsorbant ont été choisies de façon à avoir des doses variant entre 0,1 à 0,4 g/l. En tenant compte des résultats obtenus précédemment, nous avons choisi d'étudier en fonction de la dose de l'adsorbant l'adsorption de Pb sur CMK-3(SBA-15), CMK-3(MFI-SBA-15) et SBA-15(SH), de Cu sur SBA-15(NH) et de Ni sur SBA-15(NNH). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.9.

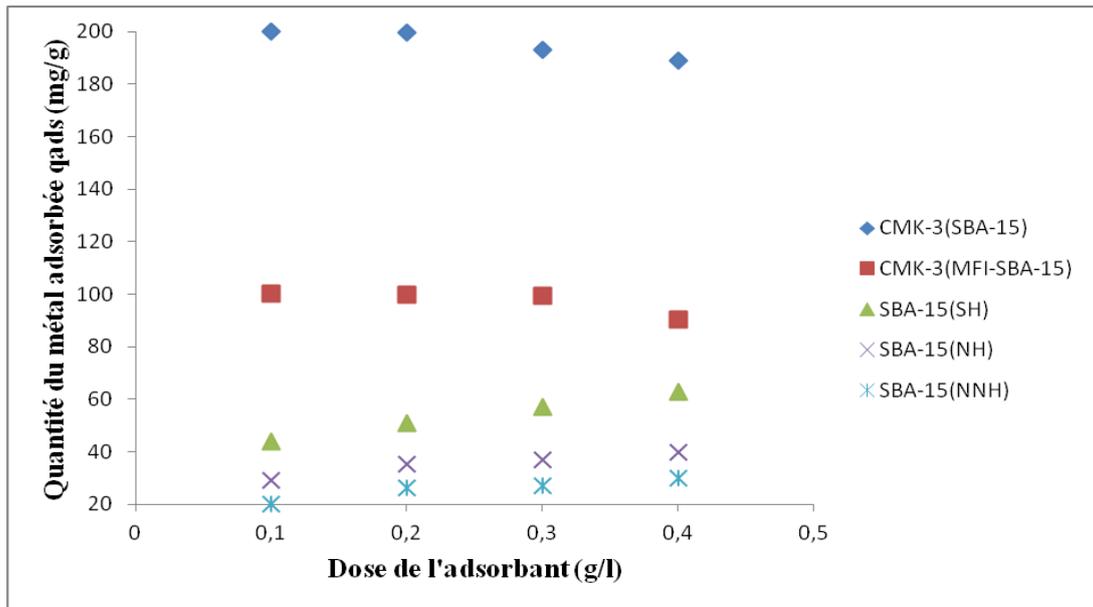


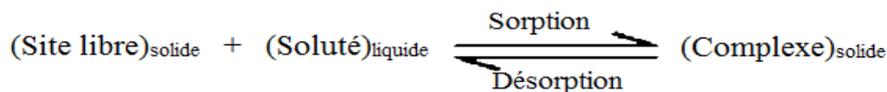
Figure IV.9. Adsorption du Pb(II), Cu(II) et Ni(II) sur les différents adsorbants-Effet de la dose de l'adsorbant.

La figure IV.9 montre que les quantités adsorbées de Pb^{2+} en fonction de la dose de l'adsorbant sont pratiquement constantes sur CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) et augmentent légèrement pour les matériaux hybrides. Ces résultats montrent que pour les matériaux carbonés les sites d'adsorption suffisants sont disponibles à faible dose ; pour les matériaux hybrides le nombre de sites d'adsorption est fonction de la masse de l'adsorbant comme il a été rapporté par Heidari et al. [64,75] et Zolfaghari et al. [76].

Partie III : Etude thermodynamique de l'adsorption des ions métalliques : Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés et carbonés.

IV.8. Introduction :

La sorption d'un soluté (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, polymères, charbon actif, zéolithes, oxydes métalliques,...) est un équilibre entre une réaction de sorption et la réaction inverse de relargage ou de désorption [77], qui peut être donnée par l'équilibre suivant :



La sorption peut être donc caractérisée par un coefficient d'adsorption (K) et par des constantes de vitesse de sorption (k_1) et de désorption (k_{-1}). Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre (ΔG) au cours d'une réaction est la différence entre l'enthalpie libre des produits ($\Delta G_{\text{complexe}}$) et la somme des enthalpies des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), en prenant en considération les coefficients stœchiométriques. En fonction de la constante d'équilibre, ΔG peut être également exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{avec } K = \frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \times a_{\text{soluté}}} \quad q_e/C_e$$

d'où

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln (q_e/C_e)$$

Avec : ΔG° : variation d'enthalpie standard, R : constante des gaz parfaits (= 8,314 J/mole.K), T : température absolue exprimée en Kelvin, a : activité (mole/l), q_e (mg/g) et C_e (mg /l) sont respectivement la quantité et la concentration du métal adsorbée à l'équilibre.

A l'équilibre, ΔG devient nulle, et par conséquent, ΔG° sera : $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$, tel que K est le coefficient d'adsorption [78]. La réaction est spontanée si le ΔG° est négatif. Les paramètres thermodynamiques tels que : ΔG° , ΔH° (enthalpie) et ΔS° (entropie) sont déterminés par l'intermédiaire des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{et} \quad \ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT.$$

Le tracé de la courbe $\ln K = f(1/T)$, connue sous le nom de la courbe de Van't Hoff, nous permet de déterminer ΔS° (kJ/mole) et ΔH° (kJ/mole) qui sont respectivement l'intersection et la pente de la droite. Le coefficient d'adsorption indique la capacité de l'adsorbant à retenir l'adsorbât. Ce coefficient permet de comparer les capacités d'adsorption de différents adsorbants sous les mêmes conditions.

IV.9. Effet de la température :

Comme le pH, la température est également un paramètre clé dans le phénomène d'adsorption. En effet, en augmentant la température, la solubilité ainsi que la mobilité des ions des métaux lourds augmentent. Dans la plupart des travaux cités dans la littérature, il a

été montré que l'adsorption est un processus endothermique [63,79,80], il est favorisé à haute température.

Nous avons étudié en fonction de la température l'évolution des capacités d'adsorption des différents ions (Pb, Ni, Cd, Co, Cu, Fe, Zn) sur les matériaux synthétisés. L'évolution étant la même pour les différents ions étudiés et dans un souci d'alléger cette partie, nous avons choisi de présenter les résultats relatifs à l'adsorption des ions Pb^{2+} en fonction de la température en maintenant tous les autres paramètres constants (Concentration initiale en $Pb=40mg/L$, temps=60 min, pH= 5,2, dose adsorbant=0,2g/l) (figure IV.10).

La figure IV.10, montre que l'accroissement de la quantité du plomb adsorbée quand la température augmente est plus marqué pour les deux matériaux carbonés et plus particulièrement pour le CMK-3(SBA-15) ; cet accroissement est modéré pour les matériaux mésoporeux hybrides SBA-15(SH) et SBA-15(NNH) et est négligeable pour le matériau SBA-15(NH).

L'augmentation de la quantité adsorbée par les deux types de CMK-3 est due principalement à la réduction des répulsions électrostatiques entre les espèces Pb (II) et la charge de surface des carbones, ce qui rend l'adsorption plus facile [63]. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Morales et al. [61].

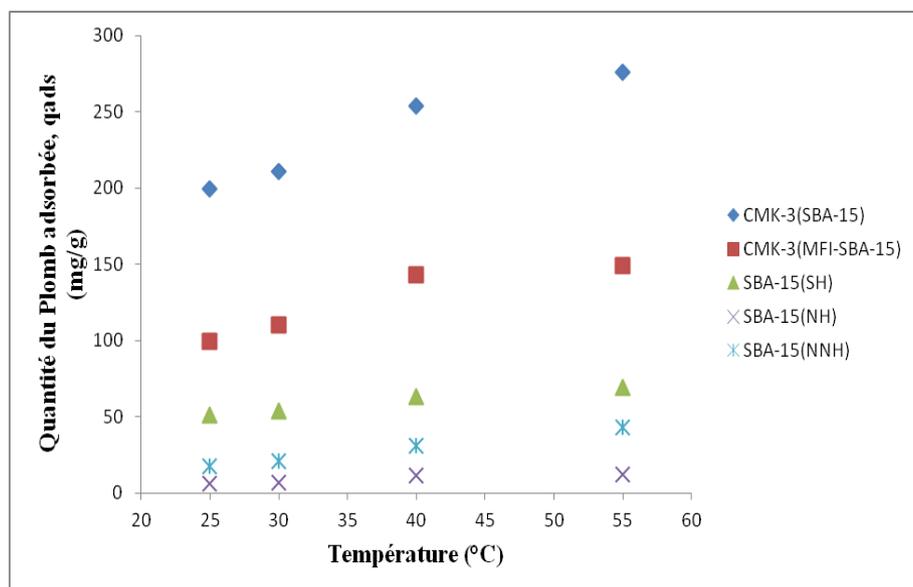


Figure IV.10. Adsorption du Pb(II) sur les différents adsorbants-Effet de la température.

L'étude de l'effet de la température nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔS° et ΔH° en traçant $\ln K$ en fonction de $1/T$ (figure IV.11). Les droites obtenues nous a permis de déterminer les valeurs de ces paramètres thermodynamiques, qui sont regroupés dans le tableau IV. 10.

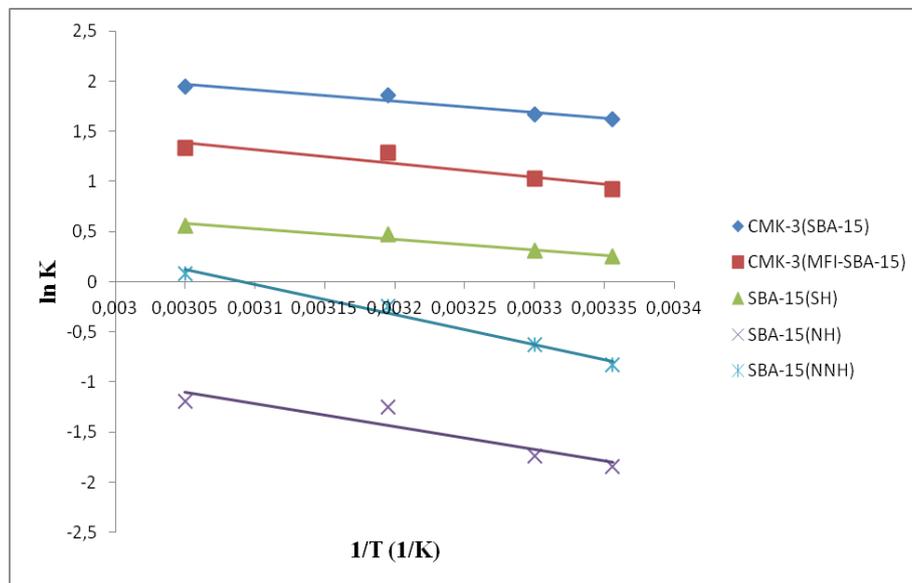


Figure IV.11. Adsorption du Pb(II) sur les différents adsorbants-Détermination des paramètres thermodynamiques.

Tableau IV.10. Adsorption du plomb sur les différents matériaux. Détermination des paramètres thermodynamiques.

Adsorbants	Température T (K)	ΔG° (kJ/mole)	ΔS° (J/mole K)	ΔH° (kJ/mole)
CMK-3(SBA-15)	298	-12,52	45,61	9,39
	303	-13,44		
	313	-16,72		
	328	-19,06		
CMK-3(MFI-SBA-15)	298	-6,25	46,44	11,45
	303	-7,05		
	313	-9,44		
	328	-10,3		
SBA-15(SH)	298	-3,20	31,20	8,65
	303	-3,44		
	313	-4,15		
	328	-4,76		
SBA-15(NH)	298	-0,75	76,80	24,85
	303	-0,72		
	313	-0,46		

	328	-0,43		
	298	-1,08		
SBA-15(NNH)	303	-1,34	48,74	19,00
	313	-2,04		
	328	-2,97		

D'après le tableau IV.10, toutes les valeurs de ΔG° sont négatives, ce qui montre que l'adsorption des ions de Pb(II) par les différents adsorbants est un processus spontané.

D'après ce même tableau, les valeurs positives d'une part de ΔH° impliquant un processus endothermique et d'autre part de ΔS° paraissent à priori surprenantes ; en effet ΔS° est la différence entre l'entropie de l'ion métallique adsorbé(Sa) et celle de l'ion métallique en solution Ss($\Delta S^\circ=S_a-S_s$) or Ss est plus élevé car le désordre est plus grand quand l'ion est en solution car il a plus de degrés de liberté ce qui implique que ΔS° devrait être négatif et par conséquent ΔH° ($\Delta H^\circ=\Delta G^\circ+ T\Delta S^\circ$) l'est également ; ceci implique que d'autres phénomènes se superposent au processus d'adsorption. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que les ions métalliques se dissolvent bien dans l'eau et que leur sphère d'hydratation doit être détruite avant leur adsorption ; cette déshydratation des ions métalliques est un processus endothermique et il apparaît que l'endothermicité de la désolvation dépasse largement l'enthalpie d'adsorption. Notons que ΔG° est plus négatif lorsque la température augmente ce qui indique que la spontanéité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la température ceci s'explique par le fait que la désolvation des ions métalliques est plus facile lorsque la température augmente et donc leur adsorption devient plus favorable. La valeur positive de ΔS° implique certains changements structuraux de l'adsorbat et de l'adsorbant durant le processus d'adsorption, ce qui conduit à un accroissement du désordre à l'interface solide-liquide. [81-84]. Les ions métalliques dans la solution sont étroitement liés à la sphère d'hydratation où les molécules d'eau sont fortement ordonnées et lorsque les ions métalliques interagissent avec la surface d'hydratation de l'adsorbant, les molécules d'eau ordonnées dans les deux couches d'hydratation subissent des perturbations augmentant ainsi l'entropie des molécules d'eau. Nos résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [81-84].

Partie IV : Etude de l'adsorption de certains ions métalliques en systèmes binaire, tertiaire et multi-métallique.

Parmi les adsorbants synthétisés et testés dans l'adsorption de différents métaux lourds, adsorbant, CMK-3(SBA-15) s'est révélé un candidat potentiel, il nous a paru intéressant de le

tester dans l'adsorption de certains ions métalliques en système binaire, tertiaire et même multi-métallique étant donné que les eaux usées contiennent généralement différents ions métalliques ce qui pourrait conduire lors de l'adsorption soit à un effet de synergie soit à un effet antagoniste. Les systèmes binaires étudiés sont Pb(II) + Ni(II) et Pb(II) + Cd(II), les systèmes tertiaires Pb(II) + Ni(II) + Cd(II) et Pb(II) + Ni(II) + Co(II), et le système multi-métallique Pb(II) + Ni(II) + Cd(II) + Co(II) + Cu(II) + Zn(II) + Fe(III). Cette étude a été faite à température ambiante ($23^{\circ}\text{C}\pm 2$), pendant une heure, avec une masse d'adsorbant de 5mg, à pH des mélanges obtenus et en utilisant des concentrations initiales en ion variant de 10 à 100 mg/l. La figure IV.12 montre les courbes représentatives des quantités adsorbées en métal choisi q_{ads} (mg/g) en fonction des concentrations de ce métal à l'équilibre C_e (mg/l).

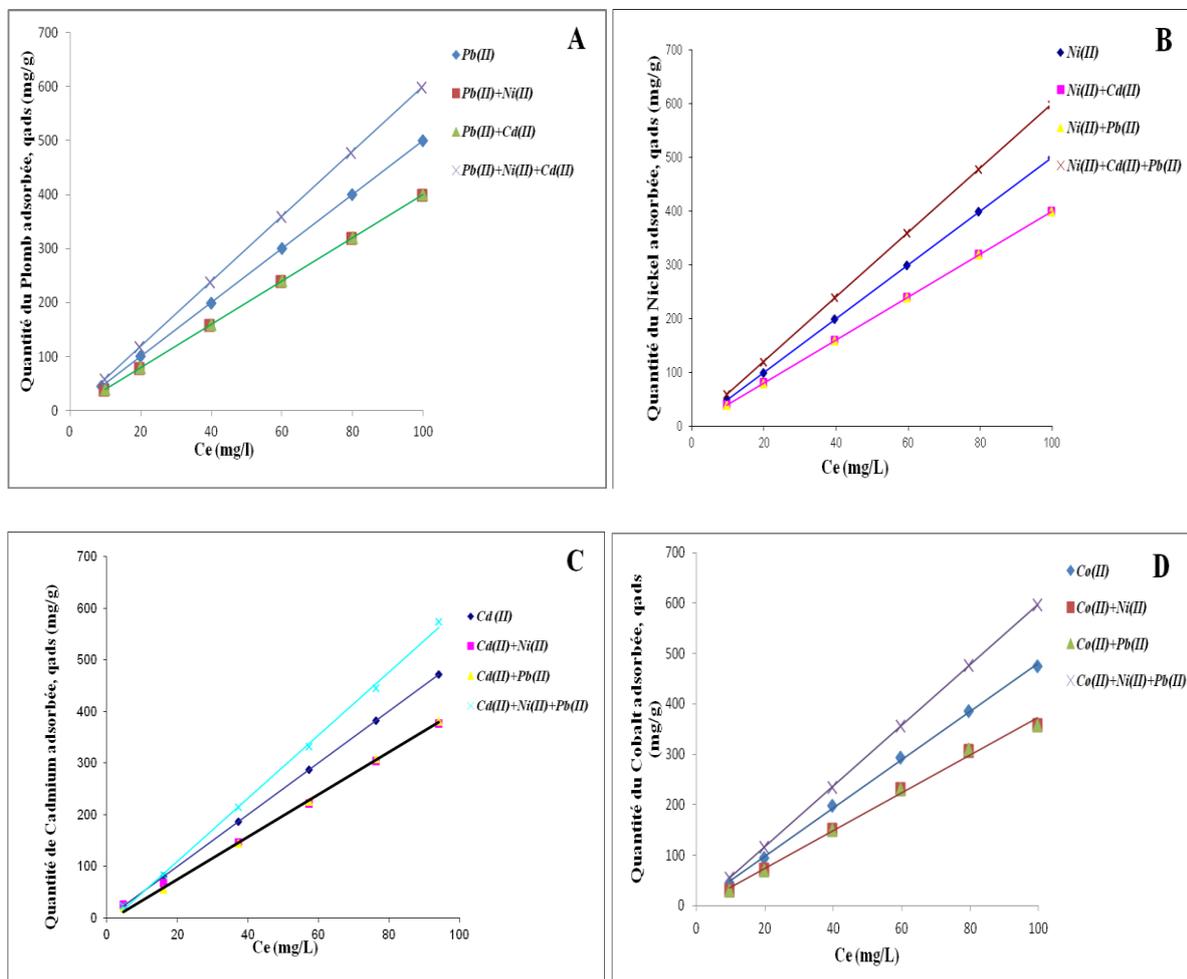


Figure IV.12. Adsorption du Plomb (A), Nickel (B), Cadmium (C) et Cobalt (D), en système monométallique, binaire et tertiaire sur le CMK-3(SBA-15).

La figure IV.12 montre un effet antagoniste en système binaire et ceci quel que soit le métal à adsorber (Pb, Ni, Co ou Cd) sur le matériau CMK-3(SBA-15) ; les différents ions sont en compétition sur les sites d'adsorption, ces derniers sont plus occupés par les ions hydratés ayant de petits rayons [40,42-44]. Par contre en système tertiaire un effet de synergie est observé. Notons que D. Pajol et al. [85] ont attribué l'effet de synergie à la combinaison de différents phénomènes qui pourraient avoir lieu au cours de l'adsorption parmi lesquels la réduction d'un métal et oxydation des groupes fonctionnels suite à cette réduction ; cette oxydation génère des sites actifs additionnels.

Il est important de noter l'exaltation de l'adsorption de Cu(II), Pb(II), Ni(II) et Co(II) en système multi-métallique (Cu(II) + Pb(II) + Ni(II) + Co(II) + Cd(II) + Fe(III) + Zn(II)) (figure IV.13) en comparaison avec leur adsorption en système monométallique ; notons ainsi que cette exaltation est plus importante pour l'adsorption de Cu(II). Parallèlement à cette exaltation on note une diminution de l'adsorption des ions Cd(II), Fe(III) et Zn(II). Le tableau IV.5 montre que la sélectivité du CMK-3(SBA-15) vers les ions des métaux lourds augmente quand le rayon de l'ion hydraté diminue.

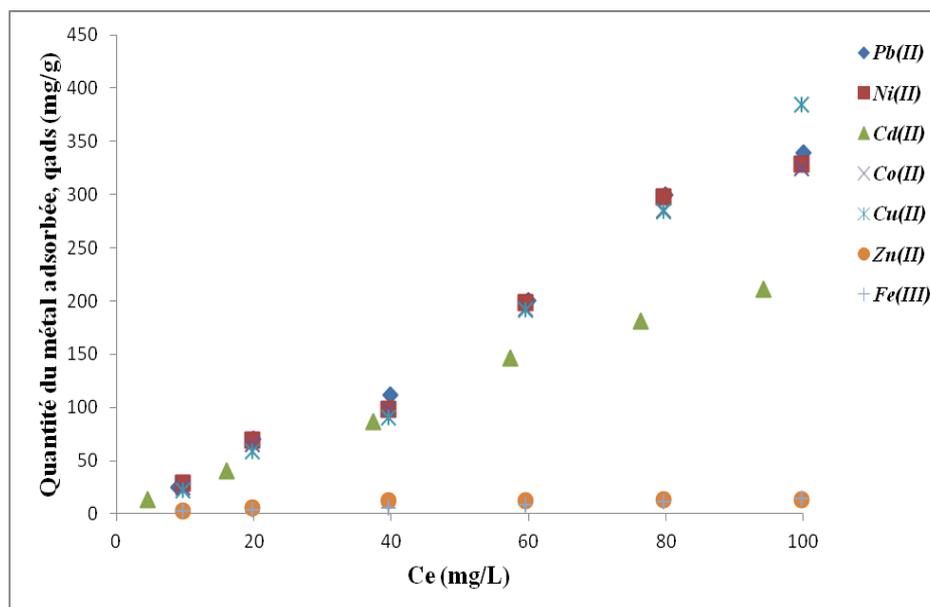


Figure IV.13. Adsorption des ions métalliques : Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) et Fe(III) sur le CMK-3(SBA-15) en système multi-métallique.

Partie V : Réutilisation et recyclage des adsorbants CMK-3(SBA-15) et SBA-15(SH) dans l'adsorption des ions métalliques : Pb (II) et Cu (II).

Afin de voir la possibilité de réutiliser le CMK-3(SBA-15), nous l'avons testé au cours de cinq cycles successifs d'adsorption–désorption, les ions métalliques (Pb ou Cu) sont désorbés par deux acides différents, HCl et HNO₃ 1 M, pendant 6h à température ambiante. Après séchage à l'air libre, l'adsorbant est réutilisé dans l'adsorption des mêmes ions métalliques en système monométallique. Les concentrations initiales en métal sont 40 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés à l'aide des histogrammes (figure IV.14).

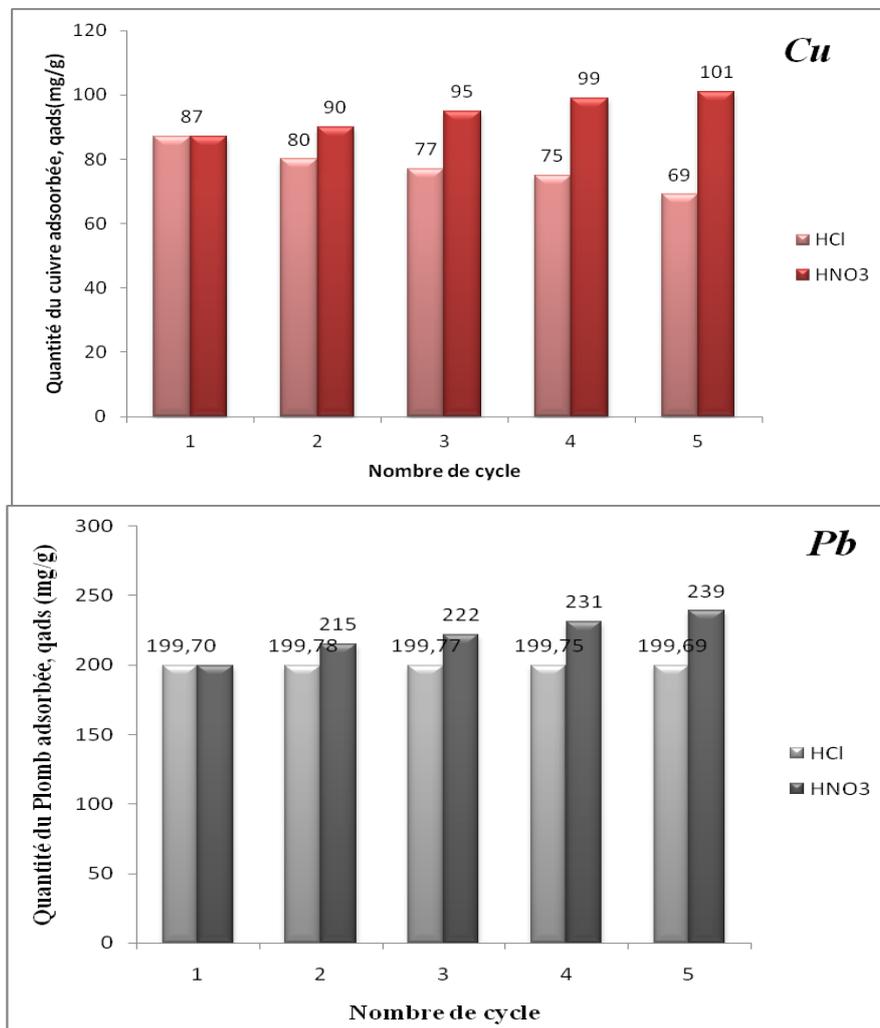


Figure IV.14. Cinq cycles consécutifs d'adsorption-désorption des ions Cu(II) et Pb(II) sur CMK-3(SBA-15) traité par HCl ou HNO₃ 0,1M.

La figure IV.14 montre qu'après traitement du CMK-3(SBA-15) par HNO₃, la quantité adsorbée des ions Cu(II) est 90 mg/g supérieure à la celle initialement adsorbée (87

mg/g); notons qu'elle est exaltée au cours des cycles successifs et est supérieure à celle obtenue après traitement par HCl ; la capacité d'adsorption des ions Cu(II) après ce dernier traitement diminue au cours des cycles successifs. Quant à la capacité d'adsorption des ions Pb(II) après traitement du CMK-3(SBA-15) par HNO₃ elle est de 215 mg/g contre 199,7 mg/g; comme pour les ions Cu(II) elle est exaltée au cours des cycles successifs et est supérieure à celle obtenue après traitement par HCl ; la capacité d'adsorption des ions Pb(II) après ce dernier traitement reste constante au cours des cycles successifs. L'exaltation de la capacité d'adsorption du CMK-3(SBA-15) après traitement par HNO₃ pourrait s'expliquer par l'oxydation des groupes fonctionnels créant ainsi de nouveaux sites d'adsorption [48,61].

A titre comparatif, nous avons étudié l'adsorption des ions Cu(II) et celle des ions Pb(II) respectivement sur SBA-15(NH) et SBA-15(SH) après leurs traitements par HNO₃ et HCl et ceci au cours de cinq cycles successifs (figure IV.15).

Les capacités d'adsorption des matériaux mésoporeux hybrides SBA-15(NH) et SBA-15(SH) vis-à-vis des ions Cu(II) et Pb(II) diminuent après traitement par HCl ou HNO₃ au cours des cycles successifs ; notons que cette diminution est plus importante après traitement par HCl ; ceci pourrait s'expliquer par la protonation en milieu fortement acide des sites d'adsorption -NH ou -SH.

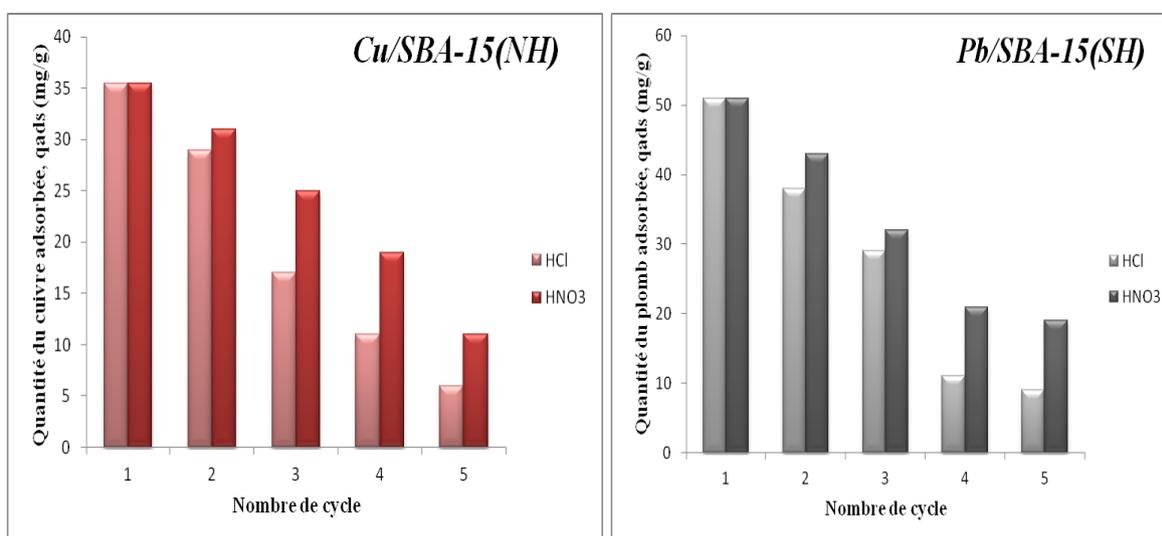


Figure IV.15. Cinq cycles consécutifs d'adsorption-désorption des ions Cu(II) et Pb(II) respectivement sur SBA-15(NH) et SBA-15(SH) après traitement par HCl ou HNO₃ 0,1M.

Conclusion

Les résultats exposés dans ce chapitre concernant l'adsorption des ions de métaux lourds tels que : Pb (II), Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) et Zn (II) par les différents matériaux nanostructurés que nous avons synthétisés montrent clairement que :

➤ les matériaux mésoporeux carbonés (répliques de SBA-15 et MFI-SBA-15) présentent une grande affinité vis-à-vis des métaux lourds étudiés comparativement aux matériaux mésoporeux fonctionnalisés, le matériau CMK-3(SBA-15) étant le plus performant et ceci quelle que soit la nature de l'ion métallique étudié,

➤ la cinétique d'adsorption est très rapide sur les deux matériaux carbonés ; sur le matériau CMK-3(SBA-15) plus de 90% des ions métalliques sont éliminés au bout de 5 minutes pour le plomb, le nickel, le cobalt, et 10 minutes pour le cadmium, le fer, le cuivre et le zinc. L'équilibre est atteint après 30 minutes,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le matériau mésoporeux carboné CMK-3(SBA-15) suit l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Cd^{2+} \gg Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$,

➤ pour les matériaux fonctionnalisés, l'affinité vis-à-vis des ions de métaux lourds étudiés dépend de la nature du ligand, le matériau thiolé a une grande affinité vers les ions de Pb (II), tandis que le matériau mono-aminé a une grande affinité vers les ions de Cu(II) ; une diminution drastique des capacités d'adsorption est observée en présence du matériau SBA-15(NNH) di-aminé,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le matériau thiolé suit l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Cd^{2+} \gg Fe^{3+} > Co^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$; sur les deux matériaux aminés SBA-15(NH) et SBA-15(NNH), les classements sont respectivement, $Cu^{2+} \gg Ni^{2+} > Co^{2+} \sim Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$ et $Ni^{2+} > Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \sim Fe^{3+}$,

➤ le modèle de la cinétique du pseudo 2nd ordre décrit bien l'adsorption des métaux lourds étudiés sur les différents adsorbants synthétisés,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés est décrite par le modèle de Freundlich sur les deux carbones mésoporeux, à l'exception pour le zinc et par le modèle de Langmuir sur les matériaux thiolés et aminés,

➤ le pH influe de façon importante sur l'adsorption des ions métalliques étudiés sur les adsorbants synthétisés,

➤ les quantités adsorbées de Pb^{2+} en fonction de la dose de l'adsorbant sont pratiquement constantes sur CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI-SBA-15) et augmentent légèrement pour les matériaux hybrides,

➤ l'augmentation de la quantité adsorbée du plomb avec la température est plus marquée sur les matériaux carbonés,

➤ le processus d'adsorption est spontané,

➤ en système binaire un effet antagoniste est observé, et ceci quel que soit le métal à adsorber (Pb, Ni, Co ou Cd) sur le matériau CMK-3(SBA-15),

➤ en système tertiaire un effet de synergie est mis en évidence,

➤ l'adsorption de Cu(II), Pb(II), Ni(II) et Co(II) est exaltée en système multi-métallique (Cu(II) + Pb(II) + Ni(II) + Co(II) + Cd(II) + Fe(III) + Zn(II)) en comparaison avec leur adsorption en système monométallique; cette exaltation est plus importante pour l'adsorption de Cu(II). Parallèlement à cette exaltation une diminution de l'adsorption des ions Cd(II), Fe(III) et Zn(II) est observée,.

➤ la sélectivité du CMK-3(SBA-15) vers les ions des métaux lourds augmente quand le rayon de l'ion hydraté diminue,

➤ Le traitement du CMK-3(SBA-15) par l'acide nitrique au cours de cycles successifs a amélioré sa capacité de rétention des ions de Pb(II) et Cu(II), contrairement à ce qui est observé sur matériaux thiolés et aminés,

➤ le CMK-3(SBA-15) est un adsorbant potentiel pour la décontamination des eaux usées chargées en métaux lourds.

Références

- [1]: E. Fourest, "Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés". Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [2]: E. Nieboer et Richardson D.H.S, *Environ. Pollut B.*, 1980, 13.
- [3]: P. Diard , "Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contrecourant". Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [4]: N . Mirghffari , "Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles". Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France, 1998.
- [5]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, "Cadmium et ses dérivés".
- [6]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, "Plomb et ses dérivés".
- [7]: M.Gérard, "Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé" office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [8]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, "Cobalt et ses dérivés".
- [9]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; « Nickel et ses dérivés »
- [10]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, "Cuivre et ses dérivés".
- [11]: INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, "Zinc et ses dérivés".
- [12]: M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau., **561**, 1993, 3.

- [13]: J-B. Sirven, "détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)". Thèse de doctorat Bordeaux I, France, 2006.
- [14]: H. T. M. Dung, " Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique". Thèse de doctorat spécialité Ecologie Microbienne, Université Paris Est, 2009
- [15]: V. Rocher, "Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques". Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France, 2008.
- [16]: S. Magali, "Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique". Thèse de doctorat de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France, 2007.
- [17]: T. Terdkiatburana, S. Wang et M.O. Tadé, *Chemical Engineering Journal* ., **139** ,2008, 437.
- [18]: M. A. A. Zaini, R. Okayama et M. Machida, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 2009, 1119.
- [19]: T. S. Anirudhan et S. S. Sreekumari, *J. Environ. Sci.*, **23(12)**, 2011, 1989.
- [20]: H. T-Cordero, L.G. J-Aguilar, D.I. M-Castillo, V. H-Montoya, A. B-Petriciolet et M.A. M-Morán, *Industrial Crops and Products.*, **42**, 2013, 315.
- [21]: M. Ghoule, M. Bacquet et M. Morcellet, *Water Research.*, **37(4)**, 2003, 729.
- [22]: M. V. Mier, R. L. Callejas, R. Gehr, B- E. J. Cisneros and P. J. J. Alvarez, *Wat. Res.*, **35(2)**, 2001, 373.
- [23]: E. Erdem , N. Karapinar , R. Donat, *J. Colloid. Inter. Sci.*, **280**, 2004, 309.
- [24]: T. Terdkiatburana, S. Wang , M.O. Tadé, *Chem. Eng.*, **139**, 2008, 437.
- [25]: K. G.Bhattacharyya et S. S. Gupta, *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, **140**, 2008, 114.
- [26]: M. Trgo, N. Vukojevic, M & J. Peric, *Ind. J. Chem. Technol.*, **18**, 2011, 123.
- [27]: M. Kragovic, A. Dakovic, Z. Sekulic, M. Trgo, M. Ugrina, J. Peric et G. D. Gattac, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2012, 3667.
- [28]: S. A. Kim, S. K-Kannan, K-J. Lee, Y-J. Park, P. J. Shea, W-H. Lee, H-M. Kim et B-T. Oh, *Chem. Eng.*, **217**, 2013, 54.
- [29]: M. A. M.Khraish, Y. S. Al-degs , W. A.M. McMinn, *Chem. Eng.*, **99**, 2004, 177.
- [30]: J-F. Liu, Z-S. Zhao et G-B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, **42(18)**, 2008, 6949.
- [31]: T. Phuengprasop, J. Sittiwong et F. Unob, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 2011, 502.
- [32]: M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv et Q. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **211– 212**, 2012, 317.

- [33]: S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 2012, 846.
- [34]: M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid et M.T. Draa, *Separation. Purif. Technol.*, **59**, 2008, 74.
- [35]: S. K. Lagergren, *Handlingar* ., **24**, 1898, 1.
- [36]: Y. S. Ho et G. McKay, *Process Biochemistry.*, **34**, 1999, 451.
- [37]: G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, *Appl. Geo. Chem.*, **22**, 2007, 249.
- [38]: P. Marzal, A. Seco, C. Globaldo et J. Ferrer, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, 1996, 279.
- [39]: A. Seco, P. Marzal and C. Gabaldo, *J. Chem. Biotechnol.*, **68**, 1997, 23.
- [40]: D. H. Lee et H. Moon, *Korean. J. Chem. Eng.*, **18(2)**, 2001, 247.
- [41]: D. Hillel, *Environmental Soil Physics. Academic Press*, San Diego, CA, 1998.
- [42]: D. C. K. Ko, C. W. Cheung, K. K. H. Choy, J. F. Porter et G. McKay, *Chemosphere.*, **54**, 2004, 273.
- [43]: K. K. H. Choy et G. McKay, *Chemosphere.*, **60**, 2005, 1141.
- [44]: S. B.Chen, Y.B. Ma, L. Chen et K. Xian, *Geo. Chem. J.*, **44**, 2010, 233.
- [45]: D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, National Institute of Standards and technology*, 2005.
- [46]: R. M-Tovar, E. Terrés et J. R. R-Mendez, *Appl. Surf. Sci.*, **303**, 2014, 373.
- [47]: M. Anbia et A. H. Davijani, *Chem. Eng.*, **223**, 2013, 899.
- [48]: M. Barczak, K. M-Zwierz, K. Gdula, K. T-Rotko, R. Dobrowolski et A. Dabrowski, *Micro. Meso. Mater.*, **211**, 2015, 162.
- [49]: X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun et X. Qin, *Colloid. Surf A: Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **349**, 2009, 61.
- [50]: Z. Wu et Z. Cheng, W. Ma, *Bioresource Technology.*, **104**, 2012, 807.
- [51]: R.G. Parr et R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1983, 7512.
- [52]: J.Brown, L.Mercier et T.J.Pinnavai, *Chem. Commun.*, 1999, 69.
- [53]: D.P-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo et I.Sierra, *J. Mater. Chem.*, **16**, 006, 1757.
- [54]: M. Mureseanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parrulescu, G. Renard et V. Hulea, *Chemosphere.*, **37**, 2008, 1499.
- [55]: C. Liu, R. Bai et Q. S. Ly, *Water. Research.*, **42**, 2008, 1511.
- [56]: A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derrich et J. P. Basly, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 2009, 1001.
- [57]: J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu et D. Zhu, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **349**, 2010, 293.

- [58]: M. V. Lombardo, M. Videla, A. Calro, F. G. Requejo et G. S-Illia, *J. Hazard. Mater.*, **223-224**, 2012, 53.
- [59]: A. Walcarius, M. Etienne et J. Bessière, *Chem. Mater.*, **14 (6)**, 2002, 2757.
- [60]: H. W. Lee, H.J. Cho, J-H. Yim, J. M. Kim, J-K. Jeon, J. M. Sohn, K-S. Yoo, S-S. Kim et Y-K. Park, *J. Industr. Eng. Chem.*, **17**, 2011, 504.
- [61]: V. H-Morales, R. Nava, Y. J. A-Silva, S. A. M-Sánchez, J. J. P. Bueno et B. Pawelec, *Mico. Meso. Mater.*, **160**, 2012, 133.
- [62]: S. E. Ghazy et A. H. M. Had, *Arab. J. Chem.*, **7**, 2014, 277.
- [63]: D. P. Rodda, B. B. Johnson et J. D. wells, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **161**, 1993, 57.
- [64]: A. Heidari, H. Younesi et Z. Mehraban, *Chem. Eng.*, **15**, 2009, 70.
- [65]: M. Anbia, K. Kargosha et S. Khoshbooei, *Chem. Eng. Research. Design.*, 2014.
- [66]: M. Amini, H. Younesi, N. Bahramifar, A. A. Z. Lorestani, F. Ghorbani, A. Daneshi et M. Sharifzadeh, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 2008, 694.
- [67]: F. Ghorbani, H. Younesi, S. M. Ghasempouri, A. A. Zinatizadeh, M. Amini et A. Daneshi, *Chem. Eng.*, **145**, 2008, 267.
- [68]: A. Sari et M. Tuzen, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 2009, 1004.
- [69]: N.Mohammdi, H. Khani, V. K. Gupta, E. Amereh et S. Agarwal, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **362**, 2011, 457.
- [70]: T. Pünpel, L. E. Mecaski, J. A. Finlay, L. Diels et M. Tsezos, *BioMetals.*, **16**, 2003, 567.
- [71]: S. Congeevaram, S. Dhanarani, J. Park, M. Dexilin et K. Thamaraiselvi, *J. Hazard. Mater.*, **146**, 2007, 270.
- [72]: M. N. Zafar, R. Nadeem et M. A. Hanif, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 2007, 478.
- [73]: H. Hadgar, B. Hamdi et Z. Kennaissia, *Desalination.*, **167**, 2004, 165.
- [74]: M. S. Mansour, M. E. Ossman et H. A. Farag, *Desalination.*, **272**, 2004, 165.
- [75]: L. Rome et G.M. Gadd, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **26**, 1987, 84.
- [76]: G. Zolfaghari, A. E-Sari, M. Anbia, H. Younesi, S. Amirmahmoodi et A. G-Nagazi, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 2011, 1046.
- [77]: D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [78] : R. Aravindham, J. R. Rao et B. U. Nair, *J. Hazard. Mater.*, **7**, 2006, 58.
- [79]: J.F.Hodgson, H.R. Geering et M. Fellows, *Soil. Sci. Soc. Proc.*, **28**, 1964, 39.
- [80]: P.H.Tewari , A.B.Campbelli et W .Lee, *Can. J. Chem.*, **50**, 1972, 1642
- [81]: N. N. Nassar, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 2010, 538.
- [82]: D. Zhao, X. Yang, H. Zhang, C. Chen et X. Wang, *Chem. Eng.*, **164**, 2010, 49.

- [83]: D. Zhao, G. Sheng, J. Hu, C. Chen et X. Wang, *Chem. Eng.*, **171**, 2011, 167.
- [84]: T-t. Li, Y-g. Liu, Q-q. Peng, X-j. Hu, T. Liao, H. Wang et M. Lu, *Chem. Eng.*, **214**, 2013, 189.
- [85]: D. Pajol, M. Bartroli, N. Fiol, F de la Terre. I. Villaesasa et J. Poch, *Chem. Eng.*, **230**, 2013, 396.



CONCLUSION GÉNÉRALE

LCSCO

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse est divisé en deux grandes parties.

Dans la première partie, à l'aide de plusieurs techniques (diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{13}C et analyses thermogravimétriques ATG et thermogravimétriques dérivées DTG), nous avons étudié l'évolution structurale et texturale d'une part de matériaux mésoporeux hybrides en fonction de la nature de la fonction organique et d'autre part du carbone mésoporeux en fonction de l'agent structurant ; nous avons montré que :

- ✓ les fonctions thiol et amine sont greffées à la surface du matériau purement silicique SBA-15,
- ✓ la fonctionnalisation de la SBA-15 par l'organosilane thiolé préserve la mésostructure du matériau parent SBA-15 ; par contre la fonctionnalisation de la SBA-15 par les organosilanes aminés engendre un effondrement partiel de la structure de la SBA-15,
- ✓ la présence exclusive de l'aluminium intra-réseau dans le matériau MFI-SBA-15 préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc,
- ✓ les matériaux carbonés CMK-3(SBA-15) et CMK-3(MFI), préparés par la méthode hard template en utilisant comme agents structurants les matériaux mésoporeux SBA-15 et MFI, sont mésoporeux et la surface spécifique du CMK-3(MFI) est bien plus importante,

La deuxième partie a concerné la mise en œuvre des matériaux mésoporeux synthétisés dans l'adsorption des ions des métaux lourds Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} . Les résultats exposés dans cette partie ont montré que :

↻ les matériaux mésoporeux carbonés (répliques de SBA-15 et MFI-SBA-15) présentent une grande affinité vis-à-vis des métaux lourds étudiés comparativement aux matériaux mésoporeux fonctionnalisés, le matériau CMK-3(SBA-15) étant le plus performant et ceci quelle que soit la nature de l'ion métallique étudié,

↻ la cinétique d'adsorption est très rapide sur les deux matériaux carbonés ; sur le matériau CMK-3(SBA-15) plus de 90% des ions métalliques sont éliminés au bout de 5 minutes pour le plomb, le nickel, le cobalt, et 10 minutes pour le cadmium, le fer, le cuivre et le zinc. L'équilibre est atteint après 30 minutes,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le matériau mésoporeux carboné CMK-3(SBA-15) suit l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Cd^{2+} \gg Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$,

➤ pour les matériaux fonctionnalisés, l'affinité vis-à-vis des ions de métaux lourds étudiés dépend de la nature du ligand, le matériau thiolé a une grande affinité vers les ions de Pb (II), tandis que le matériau mono-aminé a une grande affinité vers les ions de Cu(II) ; une diminution drastique des capacités d'adsorption est observée en présence du matériau SBA-15(NNH) di-aminé,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le matériau thiolé suit l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Cd^{2+} \gg Fe^{3+} > Co^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$; sur les deux matériaux aminés SBA-15(NH) et SBA-15(NNH), les classements sont respectivement, $Cu^{2+} \gg Ni^{2+} > Co^{2+} \sim Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$ et $Ni^{2+} > Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \sim Fe^{2+}$,

➤ le modèle de la cinétique du pseudo 2nd ordre décrit bien l'adsorption des métaux lourds étudiés sur les différents adsorbants synthétisés,

➤ l'adsorption des ions métalliques étudiés est décrite par le modèle de Freundlich sur les deux carbones mésoporeux, à l'exception pour le zinc et par le modèle de Langmuir sur les matériaux thiolés et aminés,

➤ le pH influe de façon importante sur l'adsorption des ions métalliques étudiés sur les adsorbants synthétisés,

➤ en système binaire un effet antagoniste est observé, et ceci quel que soit le métal à adsorber (Pb, Ni, Co ou Cd) sur le matériau CMK-3(SBA-15),

➤ en système tertiaire un effet de synergie est mis en évidence,

➤ l'adsorption de Cu(II), Pb(II), Ni(II) et Co(II) est exaltée en système multi-métallique (Cu(II) + Pb(II) + Ni(II) + Co(II) + Cd(II) + Fe(III) + Zn(II)) en comparaison avec leur adsorption en système monométallique ; cette exaltation est plus importante pour l'adsorption de Cu(II). Parallèlement à cette exaltation une diminution de l'adsorption des ions Cd(II), Fe(III) et Zn(II) est observée,

➤ la sélectivité du CMK-3(SBA-15) vers les ions des métaux lourds augmente quand le rayon de l'ion hydraté diminue,

Le traitement du CMK-3(SBA-15) par l'acide nitrique au cours de cycles successifs a amélioré sa capacité de rétention des ions de Pb(II) et Cu(II), contrairement à ce qui est observé sur les matériaux thiolés et aminés.

Il résulte de cette étude que le CMK-3(SBA-15) est un adsorbant potentiel pour la décontamination des eaux usées chargées en métaux lourds.

Les résultats intéressants obtenus avec le CMK-3(SBA-15) nous laissent envisager de le tester d'une part dans l'adsorption de polluants organiques modèles et d'autre part dans la dépollution d'une eau usée.

Résumé

La première partie de cette thèse est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux présentant un potentiel principalement dans le domaine de la dépollution de l'eau. Les matériaux mésoporeux hybrides ont été préparés par fonctionnalisation par voie post-synthétique de la SBA-15 par des organosilanes (3-Mercaptopropyl triméthoxysilane (SBA-15 (SH)), 3-Aminopropyl triméthoxysilane (SBA-15(NH)) et Amino-éthylamino propyltriméthoxysilane (SBA-15(NNH)) et étudiés en fonction de la nature de l'organosilane. Les carbones mésoporeux ont été synthétisés par réplique de la SBA-15 (CMK-3(SBA-15) et de la MFI-SBA-15 (CMK-3(MFI-SBA-15); MFI-SBA-15 a été préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe MFI autour du copolymère tribloc, en milieu fortement acide. Les carbones mésoporeux ont été étudiés en fonction de l'agent structurant. Cette étude montre clairement que les propriétés structurales et texturales des matériaux mésoporeux hybrides et des carbones mésoporeux dépendent respectivement de la nature de l'organosilane et de l'agent structurant.

La deuxième partie a concerné l'adsorption des métaux lourds Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co et Cr sur les matériaux mésoporeux hybrides et sur les carbones mésoporeux. L'adsorption a été effectuée en système monométallique et multi-métalliques. Le pouvoir adsorbant de ces matériaux a été étudié en fonction du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, du pH et de la température. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des matériaux mésoporeux dépend des conditions opératoires, de la nature de l'adsorbent et celle de l'ion métallique. Le carbone mésoporeux est le meilleur adsorbant quelle que soit la nature de l'ion métallique. De plus cet adsorbant est très stable après cinq cycles de réutilisation ce qui en fait un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées en métaux lourds.

Mots clés: Matériaux mésoporeux hybrides, carbones mésoporeux, Adsorption, métaux lourds

Abstract

The first part of this thesis has concerned the study of mesoporous materials which present a real potential in water pollution treatment. Mesoporous hybrid materials were synthesized by post-synthetic functionalization of SBA-15 with organosilanes (3-Mercaptopropyl triméthoxysilane (SBA-15 (SH)), 3-Aminopropyl triméthoxysilane (SBA-15(NH)) and Amino-ethylamino propyltriméthoxysilane (SBA-15(NNH)) and studied according to the nature of organosilane. Mesoporous carbons were synthesized using SBA-15 (CMK-3(SBA-15) and MFI-SBA-15 (CMK-3(MFI-SBA-15) as structure templates. MFI-SBA-15 was synthesized by the assembly of MFI nanoclusters with triblock copolymers in strongly acidic media. Mesoporous carbons were studied according to the nature of template. This study clearly shows that the structural and textural properties of mesoporous hybrid materials and mesoporous carbons depend on the nature of organosilanes and template, respectively.

The second part has concerned the adsorption of heavy metals Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co et Cr on mesoporous hybrid materials and mesoporous carbons. The adsorption was carried out for *mono-* and *multi-* component systems. The effects of the contact time, adsorbent dose, pH and temperature on metal ions uptake have been studied. The results show that the adsorption capacity of mesoporous materials depends on the operating conditions, the nature of adsorbent and metal ion. Mesoporous carbon CMK-3(SBA-15) is the best adsorbent whatever the nature of metal ion. Moreover this adsorbent is very stable after five cycles of reuse; therefore, it is of much interest as a potential adsorbent for the treatment of wastewater loaded with heavy metals.

Keywords: Mesoporous hybrid materials, Mesoporous carbons, Adsorption, heavy metals

المخلص

الجزء الأول من هذه الأطروحة هو المساهمة في دراسة المادة mésoporeux التي تمثل إمكانية حقيقية في معالجة تلوث المياه. تم تركيب المواد mésoporeux الهجينة عن طريق fonctionnalisation المادة SBA-15 بالمركبات التالية: 3- triméthoxysilane propyl Mercap, 3- Aminopropyl triméthoxysilane و 3- Aminoéthylami propyl triméthoxysilane و دراستهم وفقاً لطبيعة ال organosilane. الكربون ال mésoporeux من نوع CMK-3 تم تركيبه بواسطة استعمال ال SBA-15 و ال SBA-15-MFI-15 كوكلاء هيكلة. تم دراسة هذه الكربونات وفقاً لوكيل الهيكلة. أثبتت هذه الدراسة أن الخصائص الهيكلية و البنوية للمواد ال réux mésopo الهجينة و الكربونية تتعلق على التوالي بطبيعة ال organosilane و وكيل الهيكل.

الجزء الثاني يتعلق بامتصاص المعادن الثقيلة Cr و Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Co باستعمال للمواد ال réux mésopo الهجينة و الكربونية. تمت عملية الامتصاص في النظام الواحد و المتعدد المعادن. قوة الامتصاص لهذه المركبات درست وفقاً لمدة الاتصال 'كتلة المكثف' pH و درجة الحرارة. بينت النتائج أن قدرة الامتصاص تتعلق بشروط التجربة 'طبيعة المكثف و ايون الفلز. الكربون ال mésoporeux هو أحسن المكثفات مهما كانت طبيعة الايون الفلز. بالإضافة ' هذا المكثف مستقر بعد خمس دورات من الاستعمال مما يجعله مرشح ممتاز لتنظيف المياه المستعملة الحاوية للمعادن الثقيلة.

الكلمات الأساسية للمواد ال réux mésopo الهجينة 'الكربون ال mésoporeux' الامتصاص 'المعادن الثقيلة.



Leila Cherif

Adsorption of lead (II) on mesoporous carbon CMK-3 from single, binary and ternary metal aqueous solution

KEYWORDS: Mesoporous carbon cmk-3, adsorption, heavy metals, pb (ii), cd (ii), ni (ii).

Abstract The aim of this study is to investigate the ability of CMK-3 to remove heavy metals (Pb (II), Cd (II) and Ni (II)) from aqueous solution when present singly. CMK-3 was synthesized using the mesoporous SBA-15 silica as structure template and was characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption and FT-IR. FT-IR spectrum shows that there are many functional groups at the surface of CMK-3. The adsorption process of ions on CMK-3 can be considered very fast, attaining 90% adsorption efficiency within 5 min for Pb (II) and Ni (II), and 10 min for Cd (II). The adsorption capacity of CMK-3 for the removal of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) was 199.4, 198 and 180 mg/g of CMK-3, respectively. These capacities values are highest among those reported in the literature. The adsorption capacity was inversely proportional to the hydrated ionic radius of the metals. The effects of the adsorbent dose, pH and temperature on Pb (II) uptake from aqueous solution have been studied (not shown). The lead removal was pH dependent, and remained almost unchangeable with the increase in adsorbent dosage, indicating that sufficient adsorption sites are available at lower CMK-3 dose. The adsorption of Pb (II) when present in binary (Pb (II) + Cd (II), Pb (II) + Ni (II)) or in ternary system (Pb (II) + Cd (II) + Ni (II)) was also investigated. The results showed that the adsorption of Pb (II) decreased slightly in binary system. Interestingly, in the ternary system there was a substantial improvement in the removal of Pb (II).

INTRODUCTION

The release of industrial wastes containing toxic heavy metals poses a serious threat to the environment and the health of human populations. The heavy metal ions are stable and persistent environmental contaminants (1-5). Several studies have shown that nanomaterials are promising candidates for pollution treatment (6-29). Mesoporous SBA-15 silica has been widely studied owing to its 3-D structure with interconnected pores (30). An interconnected structure is required to use it as hard template to prepare ordered mesoporous materials as a stable replica of its structure. SBA-15 is used as hard template to synthesize mesoporous carbon CMK-3 (31). Mesoporous carbon has attracted much attention because of its unique structural features and many promising applications such as adsorbents, hydrogen storage, catalysts supports in addition to electrochemical double-layer capacitors (31-36).

The aim of this study is to investigate the ability of CMK-3 to remove heavy metals (Pb (II), Cd (II) and Ni (II)) from aqueous solution when present singly. The effects of the contact time, adsorbent dose, pH and temperature on Pb (II) uptake from aqueous solution have been studied (not shown). The adsorption of Pb (II) when present in binary (Pb (II) + Cd (II), Pb (II) + Ni (II)) or in ternary system (Pb (II) + Cd (II) + Ni (II)) was also investigated.

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents

Tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Aldrich), Pluronic P123 (Aldrich, 80%), hydrochloric acid (Riedel-de Haën, 32%), sucrose (Sigma), sulfuric acid (Aldrich, 97%), sodium hydroxide (Aldrich), lead nitrate (Aldrich, 99%), cadmium nitrate tetrahydrate (Aldrich, 99.999%), nickel nitrate hexahydrate (Aldrich, 99.999%) were used as received.

Materials preparation

Synthesis of SBA-15

The synthesis procedure for mesoporous Silica SBA-15 follows that published by Zhao et al. (37). In a typical synthesis in this work, 4g of amphiphilic triblock copolymer poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) (average molecular weight 5800, from Aldrich) was dispersed in 120 g of de-ionized water and 8.64g of 2M HCl solution at 40°C with stirring followed by the addition of 8.54g of tetraethyl-orthosilicate to the homogenous solution with stirring. This gel mixture was continuously stirred at 40°C for 24h, and finally crystallized in a Teflon-lined autoclave at 100°C for 2 days. After cooling to room temperature the solid product was filtered and dried at room temperature in air. Template removal was achieved by calcinations in air at 500°C for 4h (heating rate: 1°C/min).

Synthesis of CMK-3

CMK-3 was prepared according to the process described in the literature (31). 1g of calcined SBA-15 was added to a solution obtained by dissolving 1.25g of sucrose and 0.14 g of H₂SO₄ in 5 g of H₂O. The mixture was placed in a drying oven for 6h at 373K, and subsequently the oven temperature was increased to 433K and maintained for 6h at this temperature. The sample turned dark brown or black during the treatment in the oven. The silica sample, containing partially polymerized and carbonized sucrose at the present step, was treated again at 373 and 433K using the same drying oven after the addition of 0.8 g of sucrose, 0.09 g of H₂SO₄ and 5 g of H₂O. The carbonization was completed by pyrolysis with heating to 1173 K under N₂ for 6h. The carbon-silica composite obtained after pyrolysis was washed with hydrofluoric acid (5 wt%) at room temperature, to remove the silica template. The template-free carbon product thus obtained was filtered, washed with ethanol and dried at 393K.

Characterization

X-Ray Diffraction (XRD): spectra were performed on a D5000 Siemens powder diffractometer (Cu K α) in the angle range of 0.5-2 $^\circ$ 2 θ with the steps of 0.01 $^\circ$ and a step time of 1s and in the range of 10-60 $^\circ$ 2 θ with the steps of 0.04 $^\circ$.

The surface area and pore size analysis of the samples were carried out by adsorption-desorption of nitrogen on a Micromeritics ASAP2010 instrument at 77K. Prior to N₂ adsorption, the samples were degassed under vacuum at 250 $^\circ$ C for at least 2h.

The concentrations of metal ions in the solution before and after the adsorption experiment were determined by an atomic absorption spectrometer PERKIN-ELMER A analyst 300 model.

Batch adsorption experiments

Metal ion adsorption on CMK-3 was carried out by the solution depletion method at 25 $^\circ$ C at solution pH. Pb (II), Cd (II) and Ni (II) were tested. CMK-3 (0.2g/l) was thoroughly mixed into 25 ml aqueous solution containing selected concentration of metal ion. Several points of the adsorption isotherms were obtained by using various initial concentrations (5-100 mg/l) and 180 min of contact time.

The metal ion uptake capacity of CMK-3 was determined by analyzing the metal concentration of the solution before and after adsorption using equation:

$$q_{\text{ads}} = (C_0 - C_1) V / m$$

where C₀ and C₁ are the initial and final concentrations of the metal ions in solution (mg/L), V is the volume of the metal solution (L) and m is the dry weight of the adsorbent (mg). The effects of the contact time, adsorbent dose, pH and temperature on Pb (II) uptake from aqueous solution have been studied for an initial concentration of Pb (II) of 40 mg/L. The adsorption of Pb (II) when present in binary (Pb (II) + Cd (II), Pb (II) + Ni (II)) or in ternary system (Pb (II) + Cd (II) + Ni (II)) was also investigated. The binary and ternary ions adsorption experiments were conducted using the same procedure and operating conditions used in the single system adsorption. The metals ions were present in equal initial concentrations.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of CMK-3

XRD. XRD patterns of SBA-15 and CMK-3 (not shown) indicate that these materials are hexagonally ordered mesostructure which is in agreement with other authors (14).

N₂ Adsorption. Typical irreversible type IV adsorption isotherms (not shown) as defined by IUPAC (38) were observed for siliceous SBA-15 and CMK-3 carbon, indicating mesoporous characteristics with capillary condensation phenomenon. The materials have narrow Gaussian pore size distribution centred at 6.7 nm for siliceous SBA-15 and at 3.0 nm for CMK-3 carbon. Textural properties of siliceous SBA-15 and CMK-3 carbon are listed in Table 1. Surface area of CMK-3 (438 m²/g) is lower than that of SBA-15 (825 m²/g), which could be explained by the restriction of carbon deposition in the open pores of SBA-15 due to the limited diffusion rate of the precursor, thus some amorphous carbon is produced outside of the SBA-15, resulting in a lower BET surface area (39).

Sample	BET (m ² /g)	area	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)	d ₁₀ (nm)	Unit parameter, a (nm) ¹⁰	cell parameter, a (nm) ¹¹	Pore thickness, t (nm) ¹¹	wall thickness, t (nm)
SBA-15 Calc	825	1.01	6.7	10.3	11.94	6.00			
CMK-3	438	0.14	3.0	9.3					

Table 1. Textural properties of purely siliceous SBA-15 and mesoporous carbon CMK-3; (a): Unit cell Parameter a = 2 d100/ $\sqrt{3}$, (b): Pore wall thickness, t = a-pore diameter.

Adsorption kinetics

Figure 1 depicts the influence of contact time between the single metal solutions of Pb, Ni and Cd, and CMK-3 on the efficiency of the adsorption process at 40 mg/l initial metal ion concentration and 0,2 g/l CMK-3 concentration dose. As shown in figure 1 the adsorption process on CMK-3 can be considered very fast, attaining 90% adsorption efficiency within 5 min for Pb (II) and Ni (II), and 10 min for Cd (II); during this period the removal of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) was 199,4, 198 and 180 mg/g CMK-3, respectively. The equilibrium was reached after 3h.

These results show the ability of CMK-3 to adsorb rapidly the highly toxic Pb (II), Ni (II) and Cd (II) without any modification of its surface.

In order to analyze the uptake rates of ions, a simple kinetic analysis using the pseudo-second-order equation was done. The pseudo-second order kinetic model is given as (40):

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \dots \dots \dots (1)$$

where q_e and q_t are the amount of metal ions adsorbed on the adsorbent in mg/g at equilibrium and at time t, respectively, and k is the rate constant of second-order adsorption in g mg⁻¹ min⁻¹. The pseudo-second-order rate constant was determined experimentally from the slope and the intercept of straight-line plots of t/q_t (min g mg⁻¹) versus t (min), respectively, presented in figure 2. The parameters of the pseudo-second order adsorption kinetics model are listed in table 2. It can be inferred from this table that the adsorption of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) by CMK-3 is well described by the pseudo second-order kinetic model which implies that the adsorption of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) onto CMK-3 may occur via a chemical process involving valence forces that share or exchange electrons (41-43).

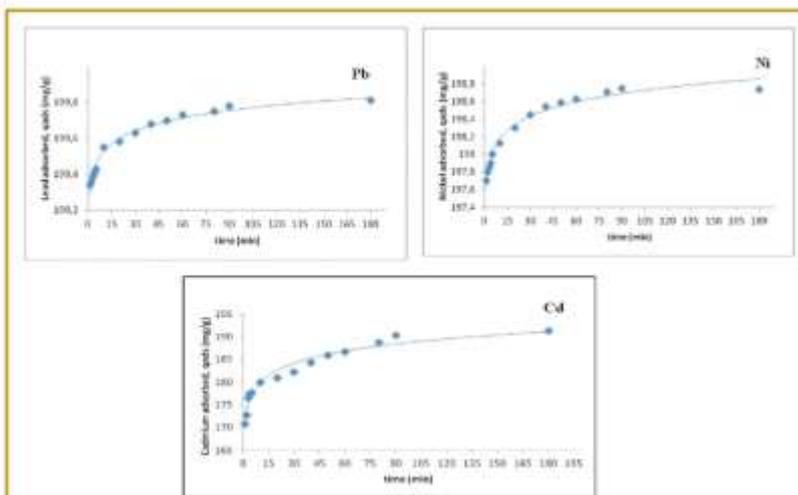


Figure 1. Adsorption Kinetics of Pb (II), Ni(II) and Cd (II) by 5 mg of CMK-3 at 25°C and ion concentration 40 mg/L.

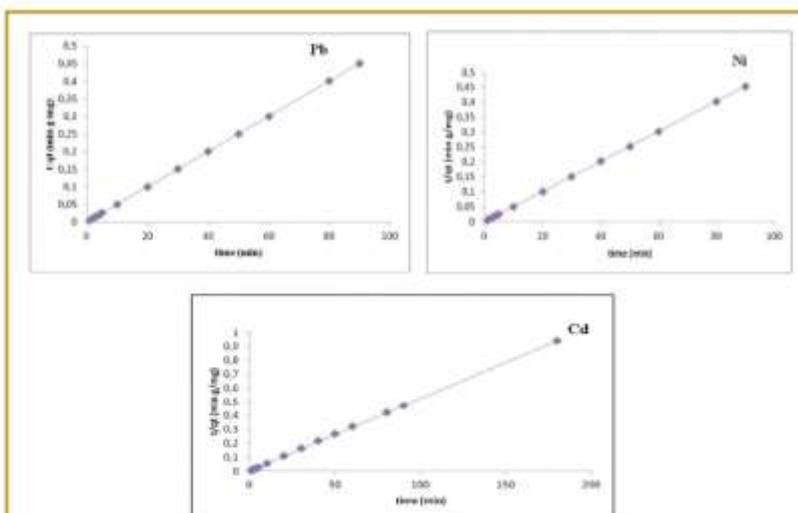


Figure 2. Pseudo-second order kinetics for the adsorption of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) ions by 5mg of CMK-3 at 25°C and ion concentration 40 mg/L.

Metal adsorbed	Experimental q_e (mg/g)	Pseudo second- order kinetic model		
		q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
Pb	199.73	200	0.625	1.00
Ni	198.69	200	0.357	1.00
Cd	186.65	192.3	$7.72 \cdot 10^{-3}$	0.99

Table 2. Parameters for adsorption of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) onto CMK-3 derived from pseudo-second-order kinetic models.

Adsorption isotherms

Initial concentrations C of metals in the solution were varied between 5 and 100 mg/L.

The Langmuir (44) and Freundlich (45) adsorption isotherms are generally applicable to describe the adsorption of heavy metals on solid adsorbents.

The linear form of the Langmuir and Freundlich adsorption

isotherms can be expressed by eqs 2 and 3, respectively:

$$C_e/q_{ads} = 1/(q_{max} b) + (1/q_{max}) C_e \quad (2)$$

$$\ln q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln k \quad (3)$$

where q_{ads} is the amount adsorbed (mg/g), C_e is the equilibrium concentration (mg/l), q_{max} is the maximal adsorption capacity, b is the adsorption equilibrium constant ($l \cdot mg^{-1}$), and k ($mol \cdot g^{-1}$) and $1/n$ are the Freundlich constants related to adsorption affinity of the adsorbent and adsorption intensity, respectively.

The Langmuir constants, q_{max} and b , are determined from the intercept and slope, respectively, of the linear plot of the experimental data of C_e/q_{ads} (g/l) versus C_e (mg/l) as illustrated in figure 3.

The Freundlich constants are determined from the intercept and slope, respectively, of the linear plot of the experimental data of $\ln q_{ads}$ versus $\ln C_e$ as shown in figure 4.

The Freundlich constants and correlation coefficient R^2 are listed in table 3. R^2 values showed that the Freundlich model could describe the adsorption of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) on CMK-3.

The adsorption capacity (mg/g) for Pb (II), Ni (II) and Cd (II) followed the order Pb (II) > Ni (II) > Cd (II) (table 4). From table 4, it can be inferred that the adsorption capacity was inversely proportional to the hydrated ionic radius of the metals which is in agreement with other authors (46-48). As can be seen from table 5, the adsorption of Pb (II) onto CMK-3 is found higher than that onto various adsorbents, indicating that CMK-3 is a potential candidate as adsorbent for the lead removal from wastewater.

Adsorption of lead from binary or ternary metal solutions

It is very important to evaluate the performance of CMK-3 on adsorption of lead in multi-metal reaction system since wastewaters usually contain more than single metal. Multiple metals are expected to cause interactive effects.

Figure 5 showed the results of the adsorption of Pb(II) on CMK-3 when present in binary (Pb (II) + Cd (II), Pb (II) + Ni (II)) or in ternary system (Pb (II) + Cd (II) + Ni (II)). The results showed that the adsorption of Pb(II) decreased slightly in binary system, which can be ascribed to the greater cumulative occupancy of adsorption sites of CMK-3 by Pb(II) with the smallest hydrated ionic

radius (Table 4).

Interestingly, in the ternary system there was a substantial improvement in the removal of Pb(II) in the presence of Cd (II) and Ni(II), which indicates that there is a synergistic effect of nickel and cadmium ions in adsorption process of lead in ternary system. In this work, the reason explaining this enhancement is not clarified.

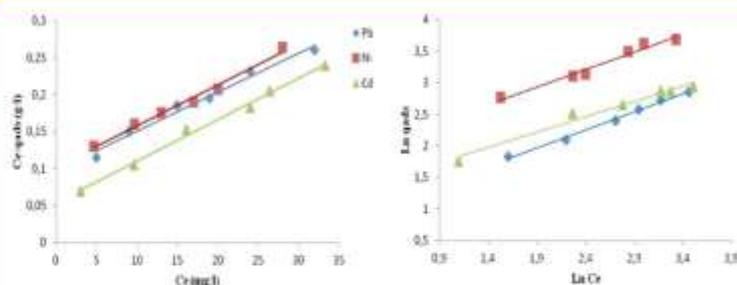
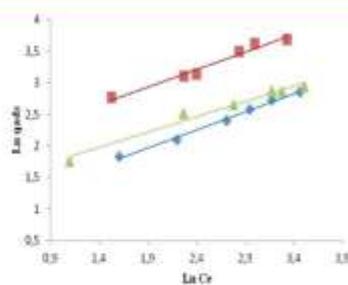


Figure 3. Adsorption isotherms of metal ions, Pb (II), Ni(II) and Cd (II), in linear forms of Langmuir model.

Figure 4. Adsorption isotherms of metal ions, Pb (II), Ni(II) and Cd (II), in linear forms of Freundlich model.



Metal ions	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	k	1/n	R ²	q _{max} (mg/g)	b (l/mg)	R ²
Pb	2.42	0.57	1.00	188.68	0.054	0.98
Ni	6.60	0.55	0.99	181.81	0.053	0.98
Cd	3.63	0.5	0.97	178.02	0.103	0.97

Table 3. Freundlich parameters and Langmuir parameters of Pb, Ni and Cd ions adsorbed on CMK-3 for contact time of 60 min and 5 mg of the adsorbent.

	Pb (II)	Ni(II)	Cd (II)
Adsorption capacity (g/g)	198.44	184.8	174.2
hydrated radius of metal (Å)	4.01	4.04	4.26

Table 4. Adsorption capacity versus hydrated radius of metal.

Adsorbent	q _{max} (mg/g)	Ref.
-nano-hydroxyapatite	6,6	(49)
-NH ₂ -MCM-41 (Amino functionalized MCM-41)	57,74	(50)
-PMW (Powdered marble waste)	101,6	(51)
-NH ₂ -MS (Amino functionalized Fe ₃ O ₄ @mesoporous SiO ₂ core-shell composite microspheres)	128,21	(52)
-HBS-SH (Thiol functionalized microporous silica)	130	(53)
-mag MCM-48 (magnetic mesoporous silica MCM-48 modified with melamine)	127,24	(54)
-CMK-3	200,2	This study

Table 5. Adsorption capacity of lead on different adsorbents.

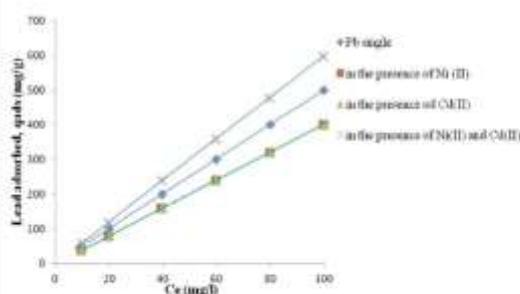


Figure 5. Adsorption of lead from binary and ternary metal solutions.

CONCLUSION

Our results showed the ability of CMK-3 to adsorb rapidly the highly toxic Pb (II), Ni (II) and Cd (II) without any modification of its surface. The adsorption capacity for Pb (II), Ni (II) and Cd (II) followed the order Pb (II) > Ni (II) > Cd (II), which was inversely proportional to the hydrated ionic radius of the metals. The lead removal on CMK-3 was pH dependent, it increased with the increase of pH showing a maximum at pH 6.3. The adsorption of Pb (II) decreased slightly in binary system (Pb (II) + Cd (II), Pb(II) + Ni(II)). Interestingly, in the ternary system (Pb (II) + Cd (II) + Ni (II)) there was a substantial improvement in the removal of Pb (II), showing that CMK-3 is a potential candidate as adsorbent for the lead removal from wastewater.

REFERENCES

1. Tewari, P.K and Singh, A. K. "Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS", Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 367, pp. 562-567 (2000).
2. Baral, A and Engelken, R. D. "Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA", Environ. Science & Policy, 5, pp. 121-133 (2002).
3. Demirbas, A. Pehlivan, E. Gode, F. Altun, T. Arslan, G. "Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin", J. Colloids. Interface Sciences, 282, pp. 20-250 (2005).
4. Abramson, S. Beaunier, P. Borensztajn, S. Dupuis, V. Perrigaud, L. Bée, A et Cabuil, V. "Magnetic silica nanocomposites prepared by green methods: synthesis, properties and application in water-treatment", Matériaux & Techniques, 100, pp. 221-239(2012).
5. Lessahel-Miloudi, H. Tayeb, A. Boos, A. Goetz-Grandmont et Bengueddach, A. "Solid-liquid extraction of Cu(II) and Zn (II) by organo-inorganic hybrid silica doped by acidic ligands", Journal of Materials and Environmental Science, 5(S2), pp. 2590-2494 (2014).
6. Mercier, L and Pinnavaia, T. J., "Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake", Environ. Science, Technol, 32, pp.2749 (1998).
7. Gupta, V. K, Srivastava, S. K, Mohan, D and Shama, S., "Design parameters for fixed bed reactors of active carbon developed from fertilizer water for the removal of some heavy metal ion", Waste Management, 17(18), pp 517 (1997).
8. Kang, T, Park, Y, Choi, K, Lee, J. S and Yi, J., "Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions", J. Mater. Chem, 14 (6), pp. 1043-1049 (2004).
9. Billinge, S.J. L, McKimby, E. J, Shatnawi, M, Kim, H, Fetkov, V, Wermelle, M and Pinnavaia, T.

- J. «Mercury binding sites in thiol-functionalized mesostructured silica», *J. American. Chem. Soc.*, 127, pp. 8492 (2005).
10. Perez-Quintanilla, D., Hierro, I., Fojardo, M. and Sierra, I. "Adsorption of Cadmium (II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine", *J. Mater. Chem.*, 16, pp. 1757 (2006).
 11. Bidhendi, M. E., Bidhendi, G. R.N., Mehrdadi, N. and Rasheidi, H. "Modified Mesoporous Silica (SBA-15) with Trithiane as a new effective adsorbent for mercury ions removal from aqueous environment", *J. Environ. Health Science & Engineering.* 12, pp. 100 (2014).
 12. Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G. and Hulea, V. «Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation», *Chemosphere.* 73, pp.1499–1504 (2008).
 13. Awual, M. R., Yaita, T., El-Safty, S. A., Shiwaku, H., Suzuki, S. and Okamoto, Y. "Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent", *Chem. Engineering. J.* 221, pp. 322–330 (2013).
 14. Khani, H., Rofaoui, K. M., Arab, P., Gupta, V. K. and Vafaei, Z., " Multi-walled carbon nanotubes-Ionic-liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: Application to potentiometric monitoring of mercury ion (II)", *J. Hazard. Mater.* 183, pp 402 (2010).
 15. Gupta, V. K., Agaewal, S. and Saleh, T. A., " Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal", *J. Hazard. Mater.* 185, pp 17 (2011).
 16. Gupta, V. K. and Nayak, A., "Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles", *Chem. Eng. J.* 180, pp 81 (2012).
 17. Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, A. T. and Barakat, M.A., " Adsorption removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Advances in Colloid and Interface.*, 193–194, pp 24 (2013).
 18. Karthikeyan, S., Gupta, V. K., Boopathy, R., Titus, A. and Sekaram, G., " A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine byheterocyclic fenton oxidation; Kinetic and spectroscopic studies", *J. Mol. Liq.*, 173, pp 153 (2012).
 19. Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J. and Gupta, V.K., " Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents", *J. Colloid. Inter. Sci.*, 337, pp 345 (2009).
 20. Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A. and Gupta, V. K., " Adsorptive removal of hazardous anionic dye " Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption ", *J. Colloid. Inter. Sci.*, 340, pp 16 (2009).
 21. Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J., Kaur, D. and Gupta, V.K., " Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye. Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbent", *J. Colloid. Inter. Sci.*, 342, pp 518 (2010).
 22. Mittal, A., Malviya, A., Mittal, J. and Gupta, V.K., " Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials", *J. Colloid. Inter. Sci.*, 344, pp 497 (2010).
 23. Saleh, T. A. and Gupta, V.K., " Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and Titanium dioxide", *J. Colloid. Inter. Sci.*, 371, pp 101 (2012).
 24. Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S. and Shrivastava, M., " Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photo degradation of titanium dioxide surface", *Mater. Sci. Eng C.* 31, pp 1062 (2011).
 25. Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S. and Sikarwar, S., " Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions", *Mater. Sci. Eng C.* 32, pp 12 (2012).
 26. Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. and Agarwal, S., " Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview", *RSC Adv.* 2, pp 6380 (2012).
 27. Gupta, V. K. and Saleh, T. A., " Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene-An overview", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, pp 2828 (2013).
 28. Saleh, T. A. and Gupta, V. K., " Processing methods, characteristics and adsorption behaviour of tire derived carbons: A review", *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, 211, pp 93 (2014).
 29. Gupta, V. K., Nayak, A. and Agarwal, S., "Bloodsorbents forremediation of heavy metals: Current status Nd their future prospects", *Environ. Eng. Res.*, 20(1), pp 8 (2015).
 30. Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M. and Jaroniec, M., "Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates", *Phys. Chem. J. B.* 106, pp. 4640-4646 (2002).

Readers interested in a full list of references are invited to visit our website of www.leknoscienze.com

