



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

GUECHAIRI FAZILET

Sur le thème

Préparation d'un matériau mésoporeux Hybride Bifonctionnalis -Application à l'adsorption des métaux lourds

Soutenu publiquement le 13 juin 2019   Tlemccen devant le jury composé de :

Président(e)	Mme KIBOU Zahira	MCA	Centre Universitaire d'Ain Temouchent
Encadrant(e)	Mme BOURI Rokia	MCB	Université de Sidi Bel Abbes
Examineur (trice)	Mme Hamidi Fatiha	MCB	Université de Tlemccen
Examineur (trice)	Mme REKKAB Ilhem	Professeur	Université de Tlemccen

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

Remerciements

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

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

Je tiens à remercier également M^{me} **K. BENDAHO**, Maître Conférence A à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, de m'avoir accueillie au sein de son équipe au titre de l'élaboration de ce document.

Mes vifs remerciements s'adressent également à M^{me} **R. Bourri**, Maître Conférence B à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes, tant pour son efficacité lors de mon encadrement que pour ses compétences scientifiques, ses encouragements ainsi que la confiance qu'elle m'a accordée ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.

De même, j'exprime mes profonds remerciements à M^{me} **KIBOU Zahira**, Maître de Conférence A au Centre Universitaire d'Ain Témouchent, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury évaluateur de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement M^{me} **HAMIDI Fatih**, Maître de Conférence B à l'Université de Tlemcen, et M^{me} **REKKAB Ilhem**, Professeure à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de participer aux travaux d'évaluation de la présente étude.

Mes profonds remerciements s'adressent à M^{me} **EL KORSO Sanaa** pour son aide précieuse au cours de la présente étude.

Également un grand **MERCI** à Melle **F. MOKRI**, Ingénieure de LCSCO, pour sa disponibilité, sa patience et son aide, notamment pour le volet « caractérisations et absorption atomique ».

Enfin un énorme **MERCI** à tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*A mes chers parents qui n'ont pas cessé de m'encourager tout au long de mon
parcours d'études.*

*A mon mari Hachemi Zakarya pour son soutien et son encouragement
indéfectibles*

*A mon fils Mohammed Choâib que j'aime et j'adore trop « merci d'avoir existé
dans ma vie, quand je prononce le mot 'mon fils' une immense fierté m'envahit »*

A mes frères Hichem et Abdelkadir Adil et ma sœur Nouhed

*A mes beaux-parents pour leur stimulation durant toute la période d'élaboration
du présent document*

A mes belles sœurs Baya et Yasmina

A mon beau-frère Mustapha et son épouse Yasmine

A ma chère amie Meriem

List des figures

Figure I.1 : les différentes structures des matériaux mésoporeux M-41S.

Figure I.2: Fonctionnalisation par post synthèse avec (R et R' sont des fonctions organiques).

Figure I.3: fonctionnalisation par co-condensation.

Figure II.1 : Protocole de préparation de SBA-15.

Figure II.2 : Adsorption-désorption de N₂-Appareil utilisé NOVA 1000^e.

Figure II.3: Les différents types d'isothermes et les différentes boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.

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

Figure II.5 : le spectromètre d'absorption atomique.

Figure II.6 : le principe de la spectroscopie d'absorption atomique.

Figure II.7: Courbes d'étalonnage des ions Pb (II) et Cd(II).

Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH-NH préparés par synthèse directe et post-synthèse.

Figure III.2: Distribution poreuse du matériau mésoporeux SBA-15-SH-NH déterminée par la méthode BJH (désorption).

Figure III.3: Courbes t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15-SH-NH.

Figure III.4: Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH-NH.

Figure III.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Cd (II) par les matériaux SBA-15-SH-NH.

Figure III.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les deux matériaux selon les pseudos 1er et 2nd ordres.

Figure III.7 : Effet de la concentration initiale sur adsorption de l'ion métalliques Pb (II), sur SBA-15-SH-NH

Figure III.8 : Modélisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des ions de Pb (II).

Figure III.9: Evolution la quantité d'adsorption en fonction de la température.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les caractéristiques physico-chimiques du Cd.

Tableau I.2 : les caractéristiques physico-chimiques du Pb.

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

Tableau III.1 : Les caractéristiques texturales des matériaux SBA-15-SH-NH.

Tableau III.2 : Quantités adsorbées à l'équilibre des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux SBA-15-SH-NH.

Tableau III.3 : Quantités adsorbées à l'équilibre des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux SBA-15-SH-NH et de SBA-15-SH(1,4).

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques déterminés du pseudo 2nd ordre.

Tableau III.5 : paramètres cinétique de l'adsorption des ions du Pb.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE1

REFERENCE

Chapitre I : Partie bibliographique

INTRODUCTION4

I-Elimination des ions des métaux lourds4

I-1.Processus d'adsorption4

I-1-1.Les paramètres qui influent sur l'adsorption5

I-1-2.les différents types d'adsorption5

I-1-3. Les types d'adsorbants5

I.2-Les matériaux poreux5

I.2.1.Fonctionnalisation des matériaux mésoporeux de type SBA-157

I.2.1.1.Materiaux composites7

I.2.1.2.Materiaux hybride7

I.2.1.2.A-Méthode de greffage post-synthèse8

I.2.1.2.B-Méthode de co-condensation9

I.3-Materiaux mésoporeux bifonctionnalisés10

I.4.Les métaux lourds12

I.4.1.Le cadmium12

I.4.2.Le plomb12

Conclusion12

Références

Chapitre II : Partie expérimentale

II. Mode opératoire	17
II.1. produits utilisés	17
II.2. Préparation des matériaux mésoporeux	17
II.2.1. Préparation du matériau mésoporeux SBA-15	17
II.2.2 : Préparation des matériaux mésoporeux Hybride bi-fonctionnalisés	18
A. Méthode par synthèse direct	18
B. Méthode par post synthèse	18
II.3. Protocole d'adsorption des ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+}	18
II.4. Techniques expérimentales	19
II.4.1. Adsorption-désorption d'azote « BET »	19
II.4.2. Analyse par absorption atomique	21
II.4.3. Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier IRTF	23
Références	

Chapitre III : interprétation des résultats

Introduction	25
III-1 Caractérisation des matériaux mésoporeux SBA-15-SH-NH synthétisés par synthèse direct et post synthèse	25
III-1-1 Etude par adsorption-désorption d'azote	25
III.2 Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	28
III.2 Etudes de la cinétique et de la modélisation de l'adsorption des ions $Pb(II)$ et $Cd(II)$ sur les matériaux mésoporeux synthétisés	29
III.2.1. Etude cinétique de l'adsorption des ions $Pb(II)$ et $Cd(II)$	29
III.2.2. Isothermes d'adsorption des ions $Pb(II)$	33
III.2.3. Effet de la température	35
Références	
Conclusion générale	39

Introduction générale

Introduction générale :

La pollution, quel que soit sa nature ou ses sources, est en générale un problème qui existait depuis des siècles et devient de plus en plus persistant, et actuellement, elle prend une quasi-totalité d'intérêts des chercheurs scientifiques vu ses effets dangereux et néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement (urbain et aquatique).

Depuis longtemps, les diverses activités humaines et surtout industrielles, quand il s'agit de l'agriculture par exemple, et vu l'accroissement important de la population mondiale, la pollution par les métaux lourds (des sols, des océans, ... [1]) vient de prendre une préluce place dans le classement des différents types de pollution. Toute fois ce type de pollution cause des problèmes environnementaux et sanitaires à cause de leurs toxicités élevées [2].



Figure.1 :Exemple d'une pollution par les metaux lourds .

Les silices mésoporeuses ont été découvertes au début des années 90, avec leurs diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm [3], leurs propriétés texturales et structurales assez intéressantes, les chercheurs ont été pousser pour les utiliser dans différents domaines tels que l'adsorption ,la catalyse et la séparation ... etc[4].

En se basant sur les résultats issus d'un travail de MASTER de l'étudiante Melle Z. BOUCHERIF[5], dont un matériau mésoporeux monofonctionnalisé a été synthétisé, caractérisé et utilisé dans l'adsorption des ions métalliques Cd(II) et Pb(II), nous avons pensé à étudier l'effet de l'ajout d'une autre fonction organique dans le même matériau et qui a une certaine affinité vis-à-vis ces des ions métalliques

Introduction générale

Pour cela, notre travail a pour objectifs d'utiliser toujours le matériau mésoporeux de type SBA-15 modifié cette fois-ci par une fonctionnalisation simultanée, une bi-fonctionnalisation, par des groupements organiques tels que les amines et thiols pour l'utiliser par la suite comme adsorbants des ions métallique cités précédemment.

Selon l'objectif de cette l'étude, elle divisé en deux volets :

- La première est la préparation et la caractérisation des matériaux bi-fonctionnalisés synthétiser par la modification de SBA-15 par le 3-Mercaptopropyletriméthoxysilane et 3-Aminopropyletriméthoxysilane selon deux méthodes : synthèse directe et post synthèse.
- La seconde concerne l'étude de l'adsorption des ions métallique Pb^{2+} , Cd^{+2} sur les matériaux issus de cette synthèse.

Par conséquent, ce manuscrit sera présenté en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre : va être consacré à une recherche bibliographique et l'actualité des travaux ayant rapport avec notre sujet.
- ❖ Le deuxième chapitre : présentera les modes opératoires pour la préparation du matériau mésoporeux SBA-15 et sa bi fonctionnalisation par le 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane et le 3-Aminopropyletriméthoxysilane et les différentes techniques de caractérisation utilisées « BET, IR et SAA ».
- ❖ Le troisième chapitre va englober les discussions des résultats issus au cours de ce modeste travail.

Introduction générale

References:

- [1] J. Perriguet, T. Sterckeman, J.-L. Morel, Effect of rhizosphere and plant-related factors on the cadmium uptake by maize (*Zea mays* L.), *Environmental and Experimental Botany*, 63 (2008) 333-341.
- [2] J.J.M. Mbonigaba, I. Nzeyimana, C. Bucagu, M. Culot, Caractérisation physique, chimique et microbiologique de trois sols acides tropicaux du Rwanda sous jachères naturelles: contraintes à leur productivité, *Rwanda Journal*, 17 (2009) 34-63.
- [3] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, International Union of Pure and Applied Chemistry: reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl Chem*, 57 (1985) 603-619.
- [4] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [5] Z. BOUCHERIF, Elimination des ions Cd (II) et Pb (II) par un matériau mésoporeux thiolé, 2017.

Introduction :

Les métaux lourds sont souvent présents dans les eaux usées industrielles et sont dangereux et posent de véritables problèmes pour l'écosystème aquatique et la santé humaine. Notons qu'ils ont également des effets nocifs et toxiques sur les organismes vivants [6].

Ces métaux lourds ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler le long des chaînes trophiques. Dans le traitement des eaux usées industrielles, les métaux lourds les plus rencontrés sont généralement le plomb, le cadmium, le mercure, le zinc et le cuivre [7].

La remédiation de ces métaux lourds se fait par plusieurs méthodes [8] bien décrites dans la littérature dont nous décrirons quelques-unes dans la partie qui se suit. Ce travail repose sur la méthode d'adsorption pour éliminer quelques ions métalliques, pour cela un bref rappel sur ce dernier sera présenté. Nous citons également les différents paramètres influençant ce phénomène.

I-Élimination des ions de métaux lourds :

La remédiation des ions des métaux lourds qui sont présents dans différents eaux tel que : les eaux usées, les lacs, les barrages... etc. Leur élimination peut s'effectuer selon différents procédés tels que : l'échange ionique [9], la nano filtration [10], la précipitation [11], l'osmose inverse [12], la coagulation [13] ou encore par adsorption sur charbon actif [14].

L'adsorption sur charbon actif est un procédé efficace et rapide, son processus est attractif pour cela ce travail va adopter cette méthode pour l'étude d'élimination des ions métalliques suivants Pb(II) et Cd(II).

I-1.Processus d'adsorption :

Le processus d'adsorption est un phénomène physico-chimique de fixation de molécules de gaz, de solide ou même des ions sur une surface solide nommé adsorbant.

Plusieurs matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds présents dans l'eau tel que : les argiles, les boues rouges et le charbon actif [15].

I-1-1. Les paramètres qui influent sur l'adsorption :

La température, la concentration initiale, le temps de contact et la masse de l'adsorbant sont des paramètres opératoires qui influent sur la capacité d'adsorption. Le pH représente un facteur clé dans la compréhension du mécanisme d'adsorption car il peut modifier la structure de l'adsorbat et la charge de la surface de l'adsorbant[16].

I-1-2. les différents types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption la physisorption et la chimisorption, nous distinguons entre eux par leurs forces attractives, leurs liaisons et l'énergie mise en jeu.

Les particularités de ces deux types sont les suivants[17] :

➤ **Adsorption chimique** : c'est un processus spécifique, ses caractères sont :

Chaleur d'adsorption importante.

Formation de monocouche.

Existence d'une énergie d'activation.

Type de liaison ionique ou covalente.

Désorption difficile.

➤ **Adsorption physique** : processus non spécifique, ses caractères sont :

Chaleur d'adsorption très faible

Formation de multi couche.

Aucune énergie d'activation.

Type de liaison électrostatique.

Désorption facile.

I-1-3. Les types d'adsorbants :

Différents types d'adsorbant existent tels que : le gel de silice, le charbon actif, les oxydes métalliques et les zéolithes.

Les différents adsorbants sont généralement des solides qui sont caractérisés par une structure microporeuse, ils sont soit de nature minérale ou organique.[18].

I.2-Les matériaux poreux :

Les matériaux poreux ont une capacité d'interagir avec les ions et les atomes pour cela, ils sont très utilisés dans le domaine de catalyse et d'adsorption[4, 19], selon leurs tailles de

pores ,ces matériaux ont été classés par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)en trois classes :

Matériaux macroporeux : possédant un diamètre des pores supérieur à 50nm.

Matériaux mésoporeux : ayant un diamètre des pores compris entre 2nm et 50nm.

Matériaux microporeux : dont leurs diamètres des pores est inférieur à 2nm.

En 1992, les matériaux mésoporeux désignés par le générique M41S ont été synthétisés par un groupe de chercheur scientifique de la firme mobile selon deux mécanismes : auto assemblage et cristal liquide[20].

Les matériaux mésoporeux M41S ont des structures différentes à savoir une structure hexagonale, cubique ou encore lamellaire [21] comme le montre la figure ci-dessous :

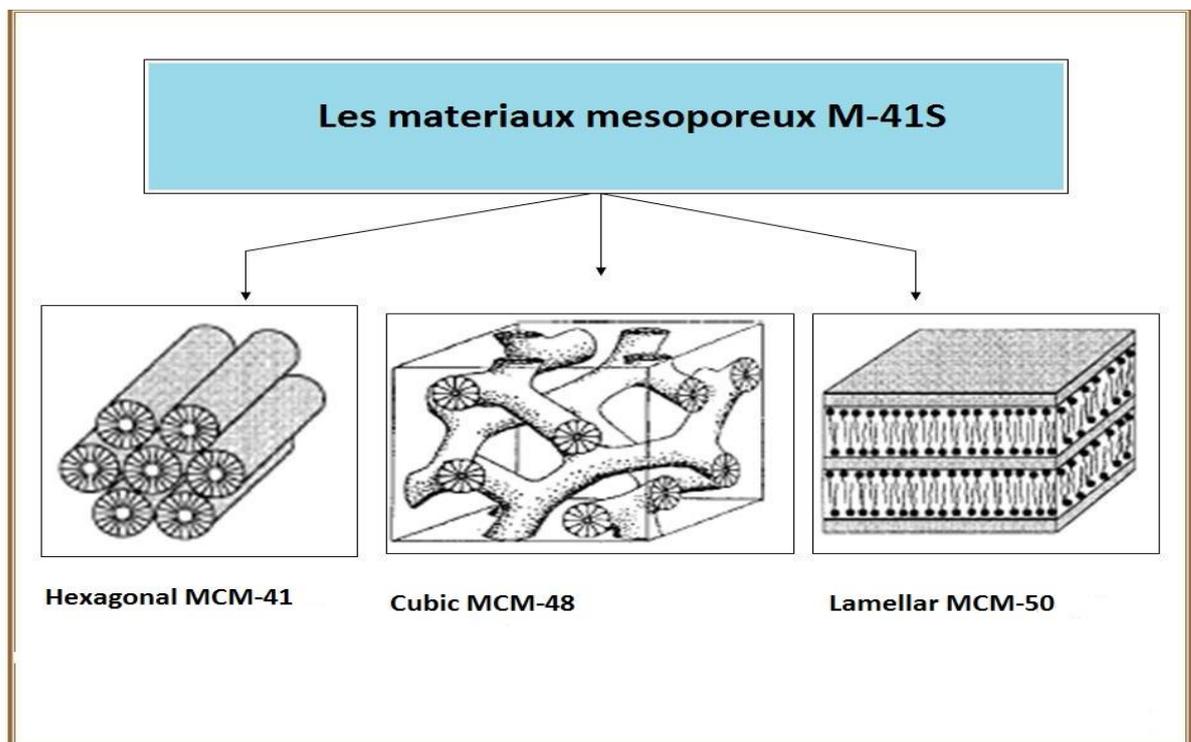


Figure I.1 : les différentes structures des matériaux mésoporeux M-41S [17].

Ce type de matériau a attiré l'attention d'une multitude de scientifique grâce à leurs propriétés texturales importantes. Nous citons : grande surface spécifique de l'ordre de « 1000m²/g », taille des pores uniforme et un volume poreux allant de 1 à 2 cm³/g., mais ils présentent une faible stabilité thermique [22].

Ensuite en 1998, une autre communauté de l'université de Santa Barbara a synthétisé les matériaux mésoporeux purement silicieux de type SBA-15 en utilisant un tensioactif neutre le tribloc copolymère P123 de formule $(\text{POE})_n(\text{POP})_m(\text{POE})_n$ (POE: Poly oxyde d'éthylène, POP : Poly oxyde de propylène), le TEOS qui est une source de silice (partie inorganique) en milieu fortement acide [18, 23].

Le mécanisme d'obtention de ces éléments est : $(\text{S}^0 \text{H}^+ \text{X}^- \text{I}^+)$ [20], où :

I^+ : dévoile les espèces siliciques

X^- : Cl^-

S^0 : est le surfactant neutre

Comparativement aux matériaux M41S, les matériaux SBA-15 présentent des propriétés beaucoup plus importantes notamment des épaisseurs de mur comprises entre 31 Å et 64 Å, ce qui leur confère une stabilité thermique et hygrothermique intéressantes [24].

I.2.1. Fonctionnalisation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 :

Au paravent nous avons cité que la silice a des propriétés structurales et texturales intéressantes mais elle est faiblement acide, pour cela une altération a pour but d'améliorer sa capacité d'immobilisation en générant d'autres matériaux avec des propriétés intéressantes.

La fonctionnalisation de la SBA-15 peut se faire par deux stratégies. Le premier processus produit des matériaux purement inorganiques, tandis que le second résulte des matériaux inorganiques contenant des fonctions organiques, elle-même scindée en procédés résultant des matériaux composites et des matériaux hybrides [25].

I.2.1.1. Matériaux composites :

Deux définitions ont été données aux matériaux composites. À l'échelle microscopique, ils sont définis comme étant la fabrication d'une multitude de composants de nature différentes. À l'échelle macroscopique c'est la combinaison entre deux éléments ou plus [26].

I.2.1.2. Matériaux hybrides :

Ce type de matériaux comporte deux fonctions « organique et inorganique », il a été développé dans l'année 1990 [27].

D'après la littérature, les fonctions thiols qui présentent l'élément soufre dans leur structure, ont une affinité d'adsorption vers le plomb et le cadmium., tandis que les fonctions amines (présence de l'atome d'azote) ont une affinité d'adsorption vers le nickel et le cuivre et faiblement vers les autres[28].

En se basant sur ces données, nous avons pensé à faire une combinaison de ces deux fonctions organiques dans le même matériau mésoporeux SBA-15 résultant un matériau mésoporeux bifonctionnelisé selon deux voies différentes : « post synthèse et Co-condensation ».

I.2.1.2.1-Méthode de greffage post-synthèse :

Cette méthode consiste à faire une fonctionnalisation en modifiant la surface intérieure du matériau mésoporeux en incorporant des groupements organiques. C'est une réaction d'échange entre des organosilanes $(R'O)_3SiR$ ou des chlorosilanes R_nSiCl_{3-n} ou bien $H_nN(SiR_3)_{2-n}$ et des groupement sinalols en présence du toluène sous des réactions à reflux. Cette méthode entraîne une diminution du volume poreux car une partie de l'espace a été occupée par des groupes R avec une conservation de la structure de départ des matériaux mésoporeux [20].

Les groupements qui sont souvent utilisés pour la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux sont les halogènes, thiols, amines, vinyles, acide carboxyliques ...etc[29].

Différents travaux ont été cités sur la méthode du greffage post synthèse des complexes métallique notamment le cas du platine-phosphine qui a été greffé sur MCM-41 pour les employer comme catalyseur d'hydroformylation dans le CO_2 supercritique avec $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ comme catalyseur [30].

Le complexe du ruthénium $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ a été également modifié avec (3-aminopropyltriméthoxysilane) pour l'hydrogénation de plusieurs oléfines [31].un autre traitement avec la même amine a été réalisé sur les matériaux mésoporeux MCM-41 supportant un complexe de palladium.

Une autre fonctionnalisation des matériaux mésoporeux MCM-41 et SBA-15 a été réalisée par Quantanilla et al.[32] selon deux voies homogène et hétérogène en incorporant le 2-mercaptothiazoline. Les matériaux ont été utilisés pour l'adsorption des ions métallique Hg^{2+} à température ambiante et ils ont trouvé que l'adsorbant préparé par la méthode homogène donne de bonnes valeurs d'adsorption.

La synthèse matériaux mésoporeux MCM-41 modifiés par le 3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) et le Méthyltriméthoxysilane (MTMS) a été abordée par Luechinger et al. [33]. Toutefois, une meilleure stabilité est obtenue en présence d'une faible quantité d'APTMS.

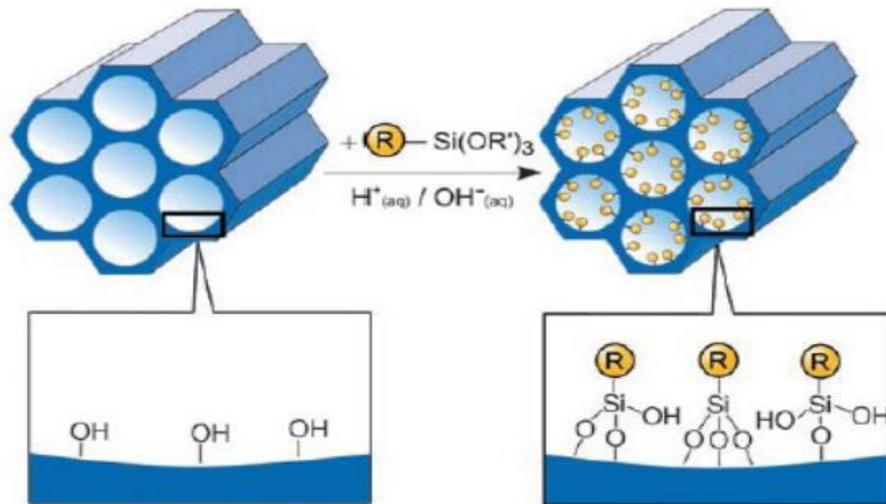


Figure I.2: Fonctionnalisation par post synthèse avec (R et R' sont des fonctions organiques).

I.2.1.2.2-Méthode de co-condensation:

C'est une condensation hydrolytique entre le tetraalkoxysilane $[(RO)_4Si]$ TEOS ou TMOS] et des trialkoxyorganosilanes terminaux de types $(R'O)_3SiR$ en présence d'un agent structurant pour avoir au final un matériaux mésostructuré [20, 34].

Pour l'obtention d'une bonne distribution sur la surface du matériau, cette méthode a un processus qui offre un moyen de positionner sans détour les groupement organique au cour de la structuration du réseau silicaté, de même elle réduit la difficulté de blocage des pores. La concentration de l'organosilane à une grande influence sur le matériau synthétisé par co-condensation, ses effets sont :

Une grande concentration implique que le volume poreux et la surface spécifique ainsi que le désordre total du matériaux sont moins importants [35].

Les recherches de la méthode synthèse direct sur la modification des matériaux mésoporeux sont nombreuse.

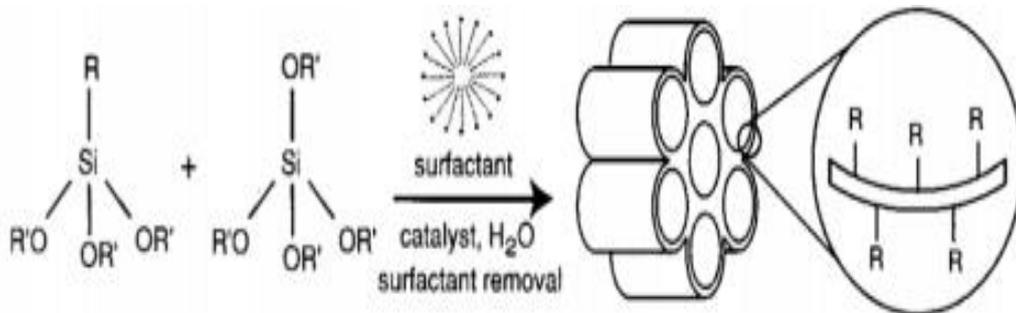
Inagaki et al.[36]qui ont réalisé une fonctionnalisation des matériaux mésostructure afin d'avoir deux types de matériaux le premier analogue à MCM-41 et le second a SBA-2 en employant le bis-silylés et le chlorure d'octadécylTriméthyl Ammonium « précurseurs » comme des agent structurant plus NaOH et l'eau.

De même Holland et al.[37] et Coombs al.[38]ont utiliser des agents structurants ionique tel que le bromure de cétylTriméthylAmmonium ou alors l'octadécylTriméthylAmmonium pour la préparation des éléments fonctionnalisées par une condensation en présence du meme précurseur citer dans le travail précédent« bis-silylé insaturé ». Cependant les matériaux récupérés présentent une stabilité hydrothermique.

S. Q. Zhang et al.[39]ont étudié l'adsorption du Pb (II) sur la montmorillonite, et ils ont trouvé que la capacité d'adsorption dépend de la valeur du pH du milieu.

Pérez-Quintanilla et al.[32] ont trouvés que pour l'adsorption de quelques ions métallique « Pb^{2+} , Ni^{2+} » le matériaux efficace est le matériaux mésoporeux.

Lee et al. [33]ont introduit simultanément une fonction amine et une fonction thiol dans le matériau mésoporeux HMS par la méthode co-condensation, en présence du dodecylamine comme agent structurant et le TétréthylOrthoSilicate (TEOS) comme source de silice.



FigureI.3:fonctionnalisation par co-condensation[40].

De façon générale, les matériaux mésoporeux thiolés ou aminés ont été dans la plus part du temps comme adsorbants des ions de métaux lourds ou des composés organiques contenues dans les eaux usées. Toutefois, Dobrzynska et al.[41] les ont utilisé cette fois-ci dans l'adsorption du palladium pour des applications catalytiques. Il a été constaté que le matériau thiolé (avec du MPTMS) présente des meilleures capacités d'adsorption du Pd(II).

II.3-Materiaux mésoporeux bifonctionnalisés :

La synthèse des matériaux mésoporeux bi-fonctionnalisés se fait par l'introduction simultanée des deux fonctions organiques ou par l'ajout de la deuxième fonction après avoir modifié le matériau parent par une première fonction. Dans la suite de cette partie bibliographique, nous citons quelques travaux récents sur ce sujet.

La synthèse d'un matériau mésoporeux bifonctionnalisé à base d'acide éthylique et de bore sulfonique de formule [BPMO-Et-B(OSO₃H)₂] a été réalisée par Norouzi et al. [42] par fixation chimique de l'acide borique sur une organosilice mésoporeuses à base d'éthyle (PMO-Et) suivi d'un traitement à l'acide sulfonique à température ambiante. Le nanocatalyseur a été utilisé dans la synthèse de Tetrahydrobenzo[b]pyrane. Sans perte d'activité et avec une grande efficacité, ce catalyseur a été récupéré et réutilisé.

Lourenço et al [43]. ont synthétisé des organosilices mésoporeuses bifonctionnalisées (NH₂-Ph-PMO-SH) commençant tout d'abord par la préparation du PMO-Ph, suivi de l'ajout de l'amine ensuite le greffage des ligands thiols. Un taux de 98% d'adsorption des ions d'Hg (II) a été obtenu en utilisant cet adsorbant pendant 30min.

La synthèse d'un catalyseur mésoporeux bifonctionnalisé noté SO₃H-MCM-41-NH₂ par co-condensation des réactifs suivants : tétraéthylorthosilicate (TEOS), 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) et (3-triéthoxysilylpropyl) carbamic acid-1-methylcyclohexylester (3TAME) en présence de bromure de cetyltriméthylammonium comme agent structurant a été également reportée [34].

D'autre type des matériaux mésoporeux bifonctionnalisé a pu voir le jour par Sierra et al [35], il s'agit des matériaux PMO-SS-MTTZ et PMO-SS-MP préparés dans un premier temps par une co-condensation d'une organosilice mésoporeuses avec le disulfure, poursuivi de l'ajout du MTTZ (5-mercaptopropyl-1-méthyltetrazole) ou MP (2-mercaptopyridine). Ces deux matériaux sont testés dans l'adsorption des ions de mercure (II), ces derniers ont montré une grande efficacité et une excellente sélectivité vis-à-vis ces ions.

II.4. Les métaux lourds :

Habituellement les métaux lourds sont définis comme tout métal a une densité au de la de 5 ou qu'il a un numéro atomique au-dessus de 11.

Ils ont une grande force électrostatique et possèdent une bonne conductivité thermique et électronique.

II.4.1. Le cadmium :

C'est un métal de couleur blanche, malléable et mou [44]. Il représente un énorme problème environnemental à cause de sa présence dans l'eau, l'air et quelques aliments tels que : « pêche ,choux ,épinards »[45]. Le Cd existe généralement à des concentrations grandes dans les minerais du zinc et du plomb [46].

Tableau I.1 : les caractéristiques physico-chimiques du Cd.

L'élément	Numéro atomique	Masse volumique (g/cm ³)	Masse atomique (g/mol)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Cd	48	8,642	112,1	321	765

II.4.2. Le plomb :

C'est un métal de couleur gris et mou. C'est un élément qu'on peut trouver dans l'écorce terrestre soit dans les minerais ou lié à l'argent ou au zinc [47]. A forte dose, le plomb devient nocif et mortel, il s'accumule dans le corps de l'être humain, il peut également nuire le développement intellectuel et le développement des enfants ,c'est pour cela ce métal est nocif pour les nourrissons, la femme enceinte et les jeunes enfants [48].

Tableau I.2 : les caractéristiques physico-chimiques du Pb.

L'élément	Numéro atomique	Masse volumique (g/cm ³)	Masse atomique (g/mole)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Pb	82	11,34	207,2	327	1740

Conclusion :

Le nombre décroissant des articles entamant la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux d'une part, et les travaux récents sur l'utilisation de ces matériaux mésoporeux hybrides et même dopés avec des métaux lourds afin de les utiliser comme des catalyseurs hétérogènes, c'est le cas des deux catalyseurs SBA-15@Céatine@Me (Me= Cu ou Cd) et SBA-15@ABA-Me (Me= Cu, Ni ou Pb) servis dans les réactions d'oxydation des thiols et de couplage C-S [49, 50] d'une autre part, nous poussons à renforcer cet axe de recherche et

Chapitre I :

Partie bibliographique

poursuivre le travail sur ce type de matériaux intéressants et qui présentent une variété multiple d'activité et de sélectivité que ce soit vers les métaux lourds ou les composés organiques.

References bibliographiques :

- [1] R.J. Martins, R. Pardo, R.A. Boaventura, Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Research*, 38 (2004) 693-699.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 407-418.
- [3] D. AMIMEUR, Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels, in: thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2018.
- [4] J. Blais, S. Dufresne, G. Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, 12 (1999) 687-711.
- [5] S. Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, in: Thèse de Doctorat, Toulouse, INSA, 2007.
- [6] L. Youcef, S. Achour, Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, *Courrier du savoir*, 7 (2006) 59-65.
- [7] K. Gaid, Y. Treal, Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water, *Desalination*, 203 (2007) 1-14.
- [8] N. Valentin, Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable, in: Thèse de Doctorat, Compiègne, 2000.
- [9] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water, *Environmental Science & Technology*, 6 (1972) 518-522.
- [10] K. Bellir, M.B. Lehocine, A.-H. Meniai, Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 5035-5048.
- [11] R. BOURI, Élimination des Métaux Lourds sur Matériaux Fonctionnalisés, in: Thèse de Doctorat, Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, 2016.
- [12] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids*, Wiley-Vch New York etc., 1999.
- [13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [14] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [15] R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M. He, P. Wu, Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105 (2007) 41-48.
- [16] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3216-3251.
- [17] C.A. Fyfe, G. Fu, Structure organization of silicate polyanions with surfactants: a new approach to the syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 9709-9714.
- [18] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical reviews*, 102 (2002) 4093-4138.
- [19] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg (II) uptake, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2749-2754.
- [20] N. Batail, La catalyse au palladium pour l'obtention d'indoles fonctionnalisés: application à une synthèse monotopie d'indoloquinones par catalyse hétérogène, in: Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.

- [21] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2nd, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2nd, Revised and Updated Edition, by Ulrich Schubert, Nicola Hüsing, pp. 429. ISBN 3-527-31037-1. Wiley-VCH, February 2005., (2005) 429.
- [22] Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, J. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 209-218.
- [23] G. Cerveau, R.J. Corriu, Some recent developments of polysilsesquioxanes chemistry for material science, *Coordination chemistry reviews*, 178 (1998) 1051-1071.
- [24] A.M. Burke, J.P. Hanrahan, D.A. Healy, J.R. Sodeau, J.D. Holmes, M.A. Morris, Large pore bi-functionalised mesoporous silica for metal ion pollution treatment, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 229-234.
- [25] A.M. Chong, X. Zhao, A.T. Kustedjo, S. Qiao, Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 72 (2004) 33-42.
- [26] A. Marteel, J.A. Davies, M.R. Mason, T. Tack, S. Bektesevic, M.A. Abraham, Supported platinum/tin complexes as catalysts for hydroformylation of 1-hexene in supercritical carbon dioxide, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 309-314.
- [27] S.-G. Shyu, S.-W. Cheng, D.-L. Tzou, Immobilization of Rh (PPh₃)₃Cl on phosphinated MCM-41 for catalytic hydrogenation of olefins, *Chemical Communications*, (1999) 2337-2338.
- [28] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media, *Journal of hazardous materials*, 134 (2006) 245-256.
- [29] M. Luechinger, R. Prins, G.D. Pirngruber, Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 111-118.
- [30] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1-45.
- [31] B. Abdelkader, Synthèse de silices mésoporeuses hybrides organiques-inorganiques. Applications dans la réaction d'époxydation du cyclohexène et dans l'élimination de polluants organiques, in: Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2012.
- [32] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 9611-9614.
- [33] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 3302-3308.
- [34] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature*, 402 (1999) 867.
- [35] D.J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, Understanding the influence of the immobilization procedure on the catalytic activity of aminopropylsilicas in C-C forming reactions, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 183-188.
- [36] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates—nanoscopic reactors coming of age, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1403-1419.
- [37] J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, R. Olchowski, E. Zięba, M. Barczak, Palladium adsorption and preconcentration onto thiol- and amine-functionalized mesoporous silicas with respect to analytical applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 274 (2019) 127-137.
- [38] M. Norouzi, D. Elhamifar, R. Mirbagheri, Z. Ramazani, Synthesis, characterization and catalytic application of a novel ethyl and boron sulfonic acid based bifunctional periodic mesoporous organosilica, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89 (2018) 234-244.
- [39] M. Lourenço, P. Figueira, E. Pereira, J. Gomes, C. Lopes, P. Ferreira, Simple, mono and bifunctional periodic mesoporous organosilicas for removal of priority hazardous substances from water: the case of mercury (II), *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 263-274.
- [40] E. Callender, Heavy metals in the environment-historical trends, *Treatise on geochemistry*, 9 (2003) 612.

- [41] C. Clausen, Sherlock Holmes, Order, and the Late-Victorian Mind, Georgia (The) Review Athens, Ga, 28 (1984) 104-123.
- [42] M. Tellez-Plaza, A. Navas-Acien, C.M. Crainiceanu, E. Guallar, Cadmium exposure and hypertension in the 1999–2004 National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES), Environmental health perspectives, 116 (2007) 51-56.
- [43] R. Garnier, Toxicité du plomb et de ses dérivés, EMC-Toxicologie-pathologie, 2 (2005) 67-88.
- [44] F. Cloutier, G. Jalby, P. Lessard, P. Vanrolleghem, Modélisation dynamique du comportement des métaux lourds dans des stations d'épuration, Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 22 (2009) 461-471.
- [45] S. Molaei, T. Tamoradi, M. Ghadermazi, A. Ghorbani-Choghamarani, Cu (II) and Cd (II) anchored functionalized mesoporous SBA-15 as novel, highly efficient and recoverable heterogeneous catalysts for green oxidative coupling of thiols and CS cross-coupling reaction of aryl halides, Polyhedron, 156 (2018) 35-47.
- [46] T. Tamoradi, M. Ghadermazi, A. Ghorbani-Choghamarani, SBA-15@ ABA-M (M= Cu, Ni and Pd): Three efficient, novel and green catalysts for oxidative coupling of thiols under mild reaction conditions, Journal of Saudi Chemical Society, (2019).

II. Mode opératoire :

II.1. produits utilisés :

Les produits utilisés au cours de ce travail sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : les propriétés chimiques des produits utilisé au cours du travail.

Produits	Masse molaire (g/mole)	densité	Pureté (%)
Acide chlorhydrique (HCl)	36,46	1,16	32
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	1,3611	99,8
Hydroxyde de sodium (NaOH)	40	/	97
Nitrate de plomb « Pb(NO ₃) ₂ »	331,20	/	99
Nitrate de cadmium tetrahydraté « Cd(NO ₃) ₂ ·4(H ₂ O) »	308,47	/	99,999
TetraéthylOrthosilicate (TEOS)	208,33	1,382	98
Pluronic P123 «(POE) ₂₀ (POP) ₇₀ (POE) ₂₀ »	5800	/	80
Toluène (C ₇ H ₈)	92,14	0,866	99,9
3-Mercaptopropyl triméthoxysilane « HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ »	196,34	1,039	95
3-Aminopropyl Triméthoxysilane C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	221,37	0,946	99

II.2. Préparation des matériaux mésoporeux :

II.2.1. Préparation du matériau mésoporeux SBA-15 :

Zhao et al. [18] ont décrit le protocole de préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 comme suit :

4g de tribloc copolymère P123 est ajouté à une solution chlorhydrique de concentration 0,24 M et 1200 mL de H₂O. Puis mettre le tout sous agitation jusqu'à dissolution du P123 tout en élevant la température à 40 °C. Une fois les 40 °C sont atteintes, on ajoute le TEOS (0,04 mole). On laisse le mélange sous agitation à température de 40 °C pendant 24 h. On transvase la solution dans des autoclaves en Téflon pendant 48 h à 100 °C. Ensuite on filtre suivie d'un lavage à l'eau distillée du solide récupérer, puis laissé sécher sous air à température ambiante. Le solide est calciné sous air à température de 500 °C avec une montée de 1 °C/min pendant 4 h, cette étape est nécessaire pour éliminer le copolymère et de libérer la porosité.

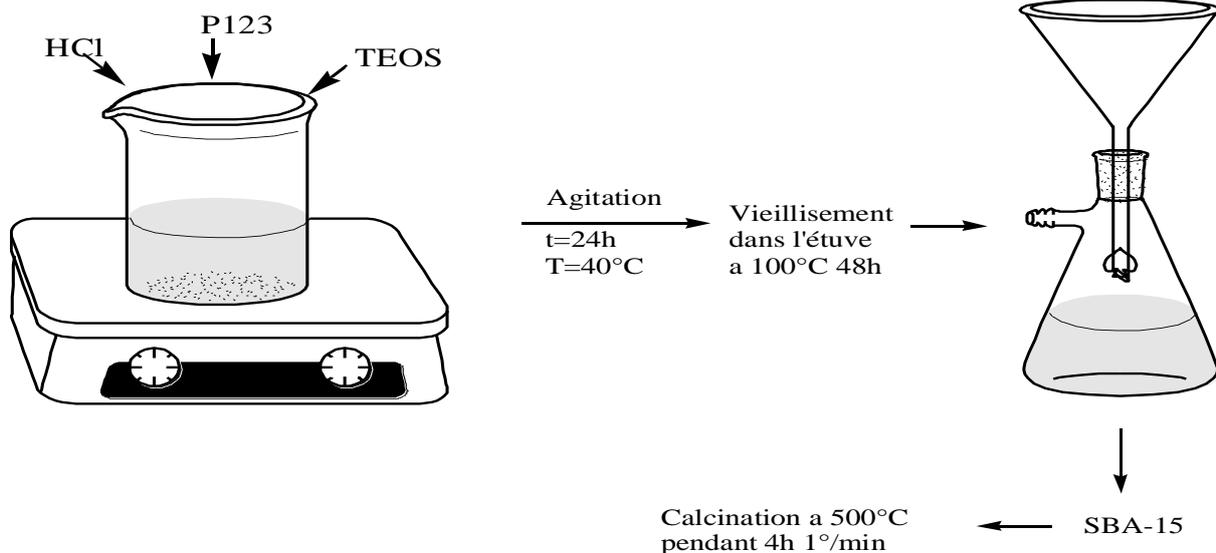


Figure II.1: Protocole de préparation de SBA-15[18].

II.2.2 : Préparation des matériaux mésoporeux Hybride bi-fonctionnalisés:

II.2.2.A. Méthode par synthèse direct :

Pour la préparation du matériau mésoporeux bi-fonctionnalisé, nous avons suivi le même protocole décrit dans la littérature [23], qui concerne la préparation du matériau mésoporeux mono-fonctionnalisé. Pour ceci, 1 g de SBA-15 calciné préalablement est mis en contact avec 25 mL de toluène contenant une certaine quantité de 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) et une autre de 3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTMS). Mettre le tout sous agitation pendant 6 h à reflux. Ensuite une filtration suivi d'un lavage avec de l'éthanol et du Toluène ont été réalisés. Afin d'éliminer les ligands légèrement greffés, une extraction à l'éthanol pendant 1 h est nécessaire.

II.2.2.B. Méthode par post synthèse :

Le matériau mésoporeux mono fonctionnalisé SBA-15-SH, préparé ultérieurement, est ajouté à 25 ml de toluène contenant une certaine quantité du 3-Aminopropyltriméthoxysilane. Le mélange est laissé sous agitation à reflux pendant 6 h. Le solide subira également une extraction à l'éthanol pendant 1 h.

II.3. Protocole d'adsorption des ions métalliques Pb²⁺ et Cd²⁺ :

5 mg d'adsorbant est mis en contact avec 25 mL de solution aqueuse contenant l'ion métallique : Pb(II) ou Cd(II). L'ensemble des réactifs est mis sous agitation en variant à chaque fois les paramètres suivants : « temps de contact, concentration initiale du métal, la température et le pH ».

II.4. Techniques de caractérisation :

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques.

II.4.1. Adsorption-désorption d'azote « BET » :

C'est une méthode très utile pour la caractérisation des matériaux mésoporeux, permettant la détermination de la surface spécifique (m^2/g), taille des pores, et le volume poreux (cm^3/g).



Figure II.2: Adsorption-désorption de N_2 -Appareil utilisé NOVA 1000°.

Il existe des formes d'isothermes d'adsorption et des boucles d'hystérésis qu'on peut rencontrer et qui nous permettent de savoir la nature et la forme de la porosité que l'IUPAC [51] les ont classés.

Il existe 6 types d'isothermes d'adsorption et 4 boucles d'hystérésis, nous allons les détailler dans ce qui suit :

- Isotherme de type I : spécifique pour les matériaux microporeux de diamètre des pores $< 2 \text{ nm}$, elle est caractérisée par une adsorption à la monocouche, ou bien un remplissage des micropores avec saturation.
- Isotherme de type II et III : Ces isothermes sont spécifiques aux matériaux macroporeux de diamètre des pores $> 50 \text{ nm}$, ou encore des solides non poreux.

- Isotherme de types IV et V : pour les matériaux mésoporeux ayant des diamètres des pores compris entre 2 nm et 50 nm, l'isotherme de type V est lié à une chaleur d'adsorption pratiquement nulle
- Isotherme de type VI : est très rare, et se rencontre que pour les surfaces très homogènes.

Les boucles d'hystérésis existantes sont 4 :

- Boucle H1 : elle est obtenue généralement pour les adsorbants ayant une distribution des pores cylindriques.
- Boucle H2 : existe pour les particules ayant des pores intergranulaires.
- Boucle H3 et H4 : sont obtenues en générale pour les particules sous forme de feuillets ou bien des particules ayant des pores en fentes.

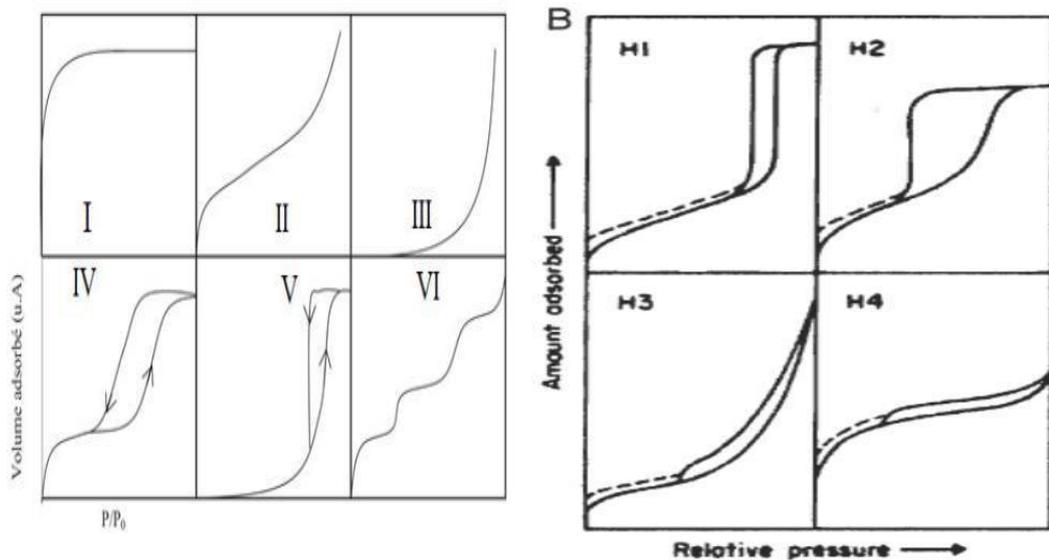


Figure II.3: Les différents types d'isothermes et les différentes boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.[51]

En 1938, Brauner, Emmett et Teller [52] ont développé la théorie pour déterminer la surface spécifique d'un matériau dans le domaine $0,02 < P/P_0 < 0,03$.

L'équation de linéarisation pour déterminer la surface spécifique est la suivante:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} \frac{P}{P_0}$$

Avec :

- **P** : Pression d'équilibre,
- **P₀** : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,
- **V** : Volume de gaz adsorbé 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,

On peut calculer la surface avec la formule suivante :

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

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

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² pour N₂).

N : nombre d'Avogadro = 6,023 10²³ mol⁻¹.

V_M : volume molaire 22414 cm³/mol.

Nous avons réalisées Toutes les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ présentées à l'aide d'un appareil de type NOVA 1000e à la température de l'azote liquide.

Un traitement de dégazage sous vide pendant une nuit à température de 250°C a été effectué pour que toutes les traces d'humidité ou de composés pouvant bloquer les pores des matériaux seront éliminés.

II.4.2. Analyse par absorption atomique:

La spectroscopie d'absorption est classée parmi les plus anciennes méthodes analytiques utilisées dans le monde, elle permet de quantifier les éléments métalliques en solution.

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé est un PERKIN-ELMER A analyst 300 du laboratoire « LCSCO », pour la réalisation des mesures, nous avons utilisé une lampe a cathode creuse et un courant d'exploitation de 5-50 mA. Nous avons effectué des étalonnages pour chaque métal avant l'analyse.



Figure II.5: le spectromètre d'absorption atomique.

Son principe est basé sur la capacité que les atomes libres absorbent la lumière d'une certaine longueur d'onde.

Un échantillon transformé en gaz permet de déterminer les espèces atomiques par spectroscopie. L'échantillon liquide est amené vers un nébuliseur qui le convertit en aérosol, cet aérosol contient des atomes libres qui ne vont pas absorber les photons incidents que si ces photons ont une fréquence ν de capacité de faire passer l'atome de son état fondamental E_0 à son état excité E_1 comme indique l'équation :

$$E_1 - E_0 = h\nu$$

Avec : h est la constante de Planck.

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

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

Avec 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.

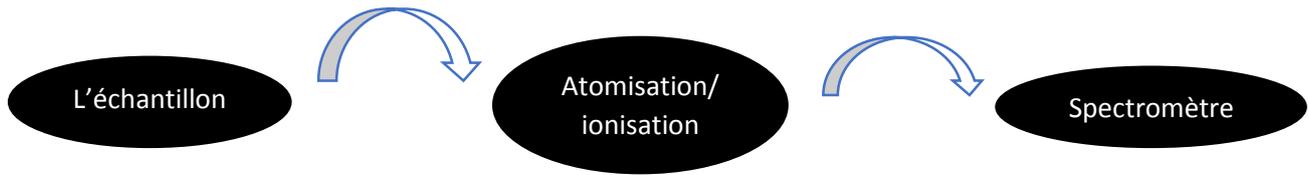


Figure II.6: le principe de la spectroscopie d'absorption atomique.

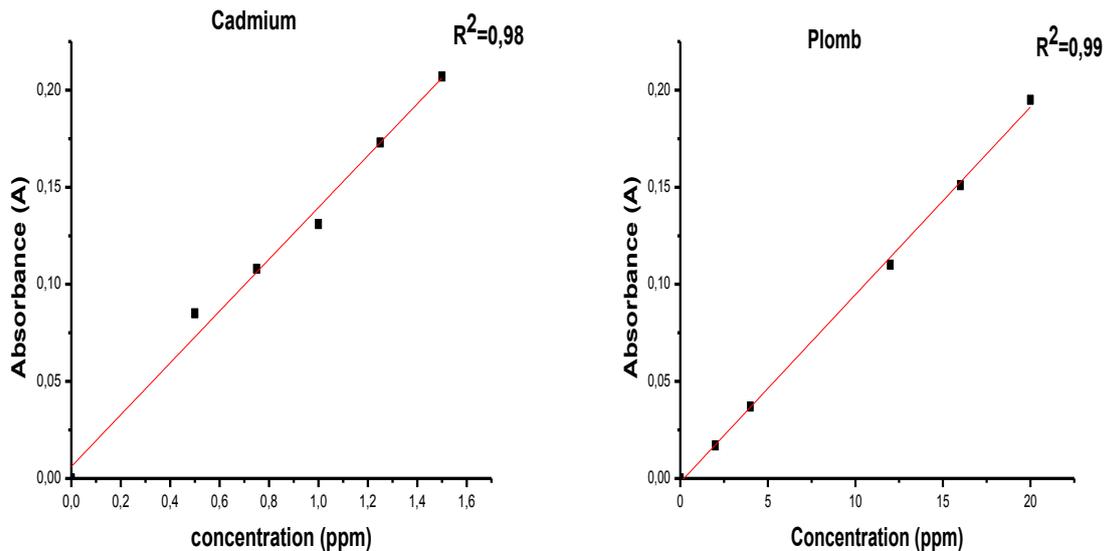


Figure II.7: Courbes de calibrage des ions métallique Pb^{2+} et Cd^{2+} .

II.4.3 : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF [16] :

La spectroscopie infrarouge est une méthode qualitative très employé en catalyse, elle permet l'authentification d'un groupement fonctionnel des molécules.

Elle peut nous renseigner sur les informations microscopiques.

Son principe est qu'un faisceau lumineux va diffuser une énergie qui est voisine de l'énergie de vibration de la molécule ,ensuite cette molécule va absorber le rayonnement puis l'appareil va enregistrer une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.



Figure II.4:Appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600 series.

Les spectres infrarouges des matériaux préparés ont été effectués sur un appareil Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire « LCSCO ».

Reference:

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [2] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg (II) uptake, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2749-2754.
- [3] A.F. Cronstedt, Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, 1756.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [5] R. BOURI, Élimination des Métaux Lourds sur Matériaux Fonctionnalisés, in: Thèse de Doctorat, Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, 2016.

Introduction :

Après avoir obtenu des résultats promoteurs de l'adsorption des ions de Pb(II) et Cd(II) sur un matériau mésoporeux monofonctionnalisé par le 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) et la variation de son comportement vis-à-vis ces deux ions [5], le but principal de ce modeste travail reposera sur l'étude de l'ajout d'une autre fonction organique qui a une certaine affinité vers ces ions métalliques afin d'étudier d'une part, l'évolution au niveau de la texture (par BET) et l'incorporation des deux fonctions (par IRTF). D'autre part, poursuivre l'étude de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur ces adsorbants mais cette fois-ci en fonction de la méthode suivie pour leur préparation. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps les différents résultats de caractérisations obtenus par les techniques BET et IRTF. L'étude de l'adsorption des ions de Pb(II) et Cd(II) sur ces deux adsorbants se situe de suite.

III-1 Caractérisation des matériaux mésoporeux SBA-15-SH-NH synthétisés par synthèse directe et post synthèse:

La caractérisation par adsorption-désorption d'azote des matériaux mésoporeux bifonctionnalisés SBA-15-SH-NH préparés par synthèse directe et post-synthèse a été réalisée afin de suivre l'évolution au niveau de la texture du matériau après le greffage des deux fonctions thiol et amine. Par ailleurs, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier nous permet de confirmer l'incorporation de ces deux fonctions à travers leur bandes caractéristiques dans leur régions correspondantes. Par conséquent, une étude comparative peut avoir lieu entre les deux matériaux par rapport à leur mode de synthèse.

III-1-1 Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les matériaux SBA-15-SH-NH préparés par greffage post synthèse et synthèse directe ont été caractérisés par la méthode d'adsorption-désorption d'azote à 77K décrite par Brunaur, Emmett et Teller (BET) afin de déterminer la surface spécifique. Tandis que la méthode de Barret, Jouner et Halenda BJH (désorption) est utilisée pour déterminer les distributions poreuses et les graphes t-plot.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 du matériau SBA-15-SH-NH sont représentées dans la figure III.1.

Les deux isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis du type H1 semblables à celle du matériau parent SBA-15. Ces résultats sont en accord avec la classification de L'IUPAC [3].

Nous remarquons que le saut de condensation capillaire pour le matériau préparé par synthèse directe est abrupt et plus prononcé par rapport à celui de l'autre matériau. Ceci signifie que le matériau préparé par synthèse directe possède des tailles des pores plus homogènes, ce qui concorde avec leur distribution poreuse (Figure III.2).

Les propriétés texturales des deux matériaux sont illustrées dans le tableau III.1

Ce tableau montre, d'une part, que le greffage des fonctions dans la surface du matériau SBA-15 ($S_{\text{BET}} = 261 \text{ m}^2/\text{g}$) provoque une diminution de la surface spécifique. Cette diminution est aussi provoquée à cause de l'introduction simultanée ou par étape des deux fonctions. Il a été reporté que le greffage par le mercapto crée une diminution moins importante par rapport aux fonctions aminées [53], qui montrent une chute drastique de leur surface spécifique [53-56].

D'autre part, le même tableau montre que la surface du matériau préparé par post-synthèse reste importante et supérieure à celle du matériau préparé par synthèse directe.

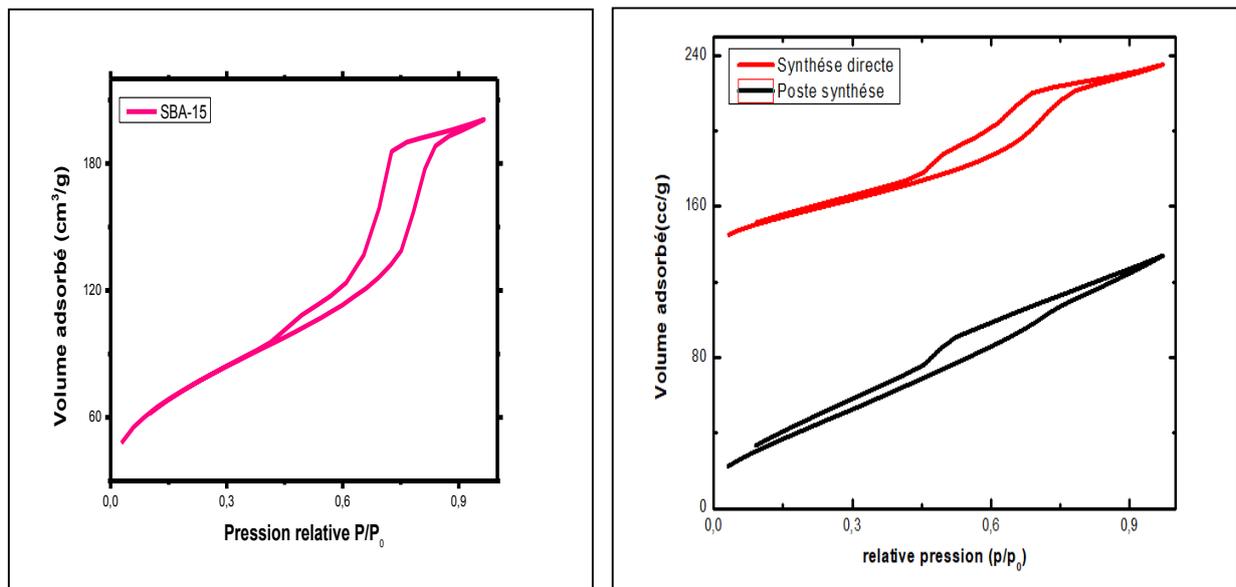


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH-NH préparés par synthèse directe et post-synthèse.

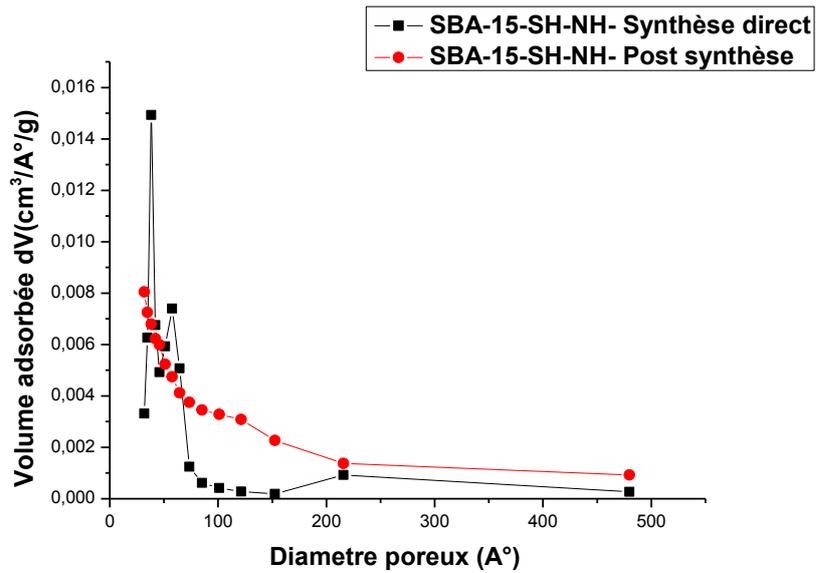


Figure III.2: Distribution poreuse du matériau mésoporeux SBA-15-SH-NH déterminée par la méthode BJH (désorption).

Tableau III.1 : Les caractéristiques texturales des matériaux SBA-15-SH-NH.

Matériaux	SBA-15-SH-NH post synthèse	SBA-15-SH-NH synthèse directe
Surface spécifique BET m²/g	177,068	105,602
Volume poreux (BJH désorption) cm³/g	0,164	0,159
Diamètre des pores moyen (BJH désorption) (Å)	31,85	54,63

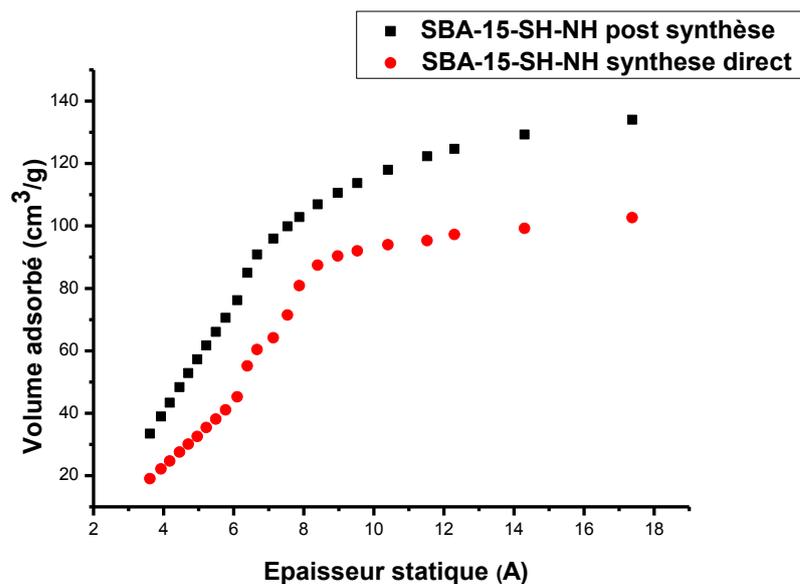


Figure III.3: Courbes t-plot des matériaux mésoporeux SBA-15-SH-NH.

A travers les courbes t-plot (Figure III.3) des deux matériaux bifonctionnalisés, qui sont des droites qui ne passent pas par l'origine, nous constatons la présence simultanée des micropores et mésopores [57, 58]

III.2 Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier :

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier des matériaux **SBA-15** et **SBA-15-SH-NH** sont représentés dans la Figure III.2.

Le spectre de matériau mésoporeux SBA- 15 présente:

- une bande d'élongation symétrique **Si-O-Si** à **803 cm⁻¹**.
- une bande de vibration **Si-OH** à **978 cm⁻¹**.
- une bande d'élongation asymétrique **Si-O-Si** à **1059 cm⁻¹**.
- Une bande de déformation **Si-O-Si** à **470cm⁻¹**

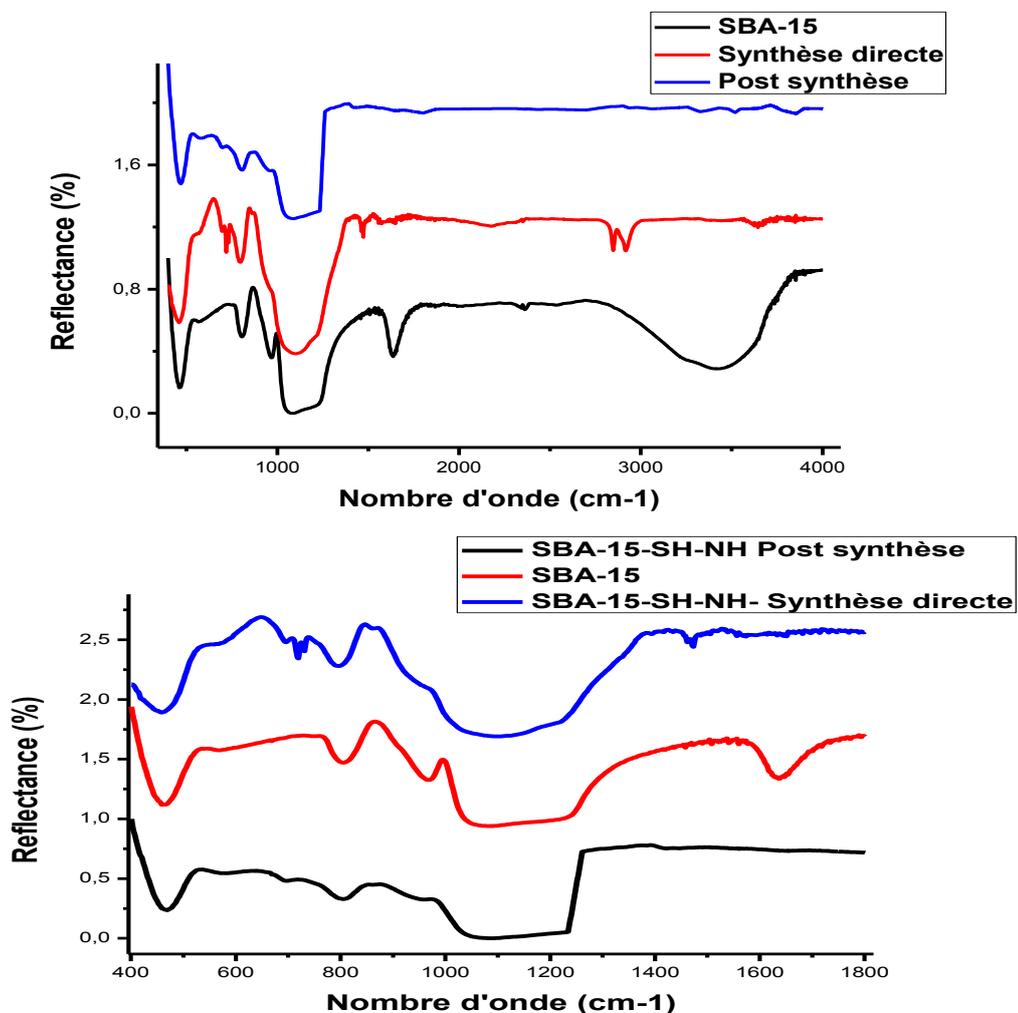


Figure III.4: Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux SBA-15 et SBA-15-SH-NH.

Au plus de ces bandes caractéristiques de la structure du matériau SBA-15, le spectre du matériau mésoporeux SBA-15-SH-NH préparé par greffage post synthèse présente :

- une bande d'élongation asymétrique **S-H** à **2363 cm⁻¹**.
- Une bande d'élongation asymétrique **C-N** à **1150 cm⁻¹**.
- Une bande moyenne de déformation dans le plan **N-H** à **1600 cm⁻¹**.
- deux bandes à **2860** et **2926 cm⁻¹** qui sont attribuées à la vibration **C-H** provenant du groupe propyl du Mercapto et d'Amino.

Par contre, dans le spectre de SBA-15-SH-NH préparé par synthèse directe les bandes de S-H n'existent pas, il y a juste celle de **N-H** à « **1600 cm⁻¹** » et celle de **C-N** à « **1600 cm⁻¹** ».

III.2 Etudes de la cinétique et de la modélisation de l'adsorption des ions

Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux mésoporeux synthétisés :

L'étude de l'adsorption des ions métallique Pb²⁺ et Cd²⁺ sur les matériaux mésoporeux préparés par les deux méthodes a été réalisé en variant : le temps de contact, la température et la concentration initiale en métal.

L'équation suivante nous a permis de calculer les quantités adsorbées

$$\text{Quantité adsorbée} = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} (I)$$

Où :

- **C₀** : la concentration initiale de l'ion métallique (mg/l).
- **C_t** : la concentration au temps t de l'ion métallique (mg/l).
- **v** : le volume pris de la solution métallique.
- **m** : la masse prise de l'adsorbant (mg).

III.2.1. Etude cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II):

L'étude de la cinétique de l'adsorption des ions des métaux lourds Pb(II) et Cd(II) a été réalisée en variant le temps de contact (0-120 min) à température ambiante 25°C et à pH de la solution (5,5 et 6,1 pour le Pb et Cd, respectivement) et avec une concentration initiale en métal de 40ppm et une masse d'adsorbant de 5mg.

La figure III.3 représente les courbes d'adsorption résultantes des ions métalliques du Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux SBA-15-SH-NH, nous observons que l'adsorption est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 15 min. Cependant, l'adsorption du plomb sur les deux adsorbants est plus importante par rapport à celle du cadmium.

Dans le cas des ions de plomb, quel que soit la méthode de préparation, synthèse directe ou post-synthèse, les quantités adsorbées sont importantes et comparables sur les deux adsorbants qui possèdent des surfaces spécifiques différentes. Contrairement aux ions de cadmium, le

matériau préparé par synthèse directe, de faible surface spécifique, présente des capacités d'adsorption supérieures à celles du matériau préparé par post-synthèse. Ce qui prouve que les capacités d'adsorption ne sont pas corrélées à la surface spécifique, prouvant que dans ce cas, l'adsorption de ces deux ions n'est pas une adsorption physique mais plutôt chimique [59].

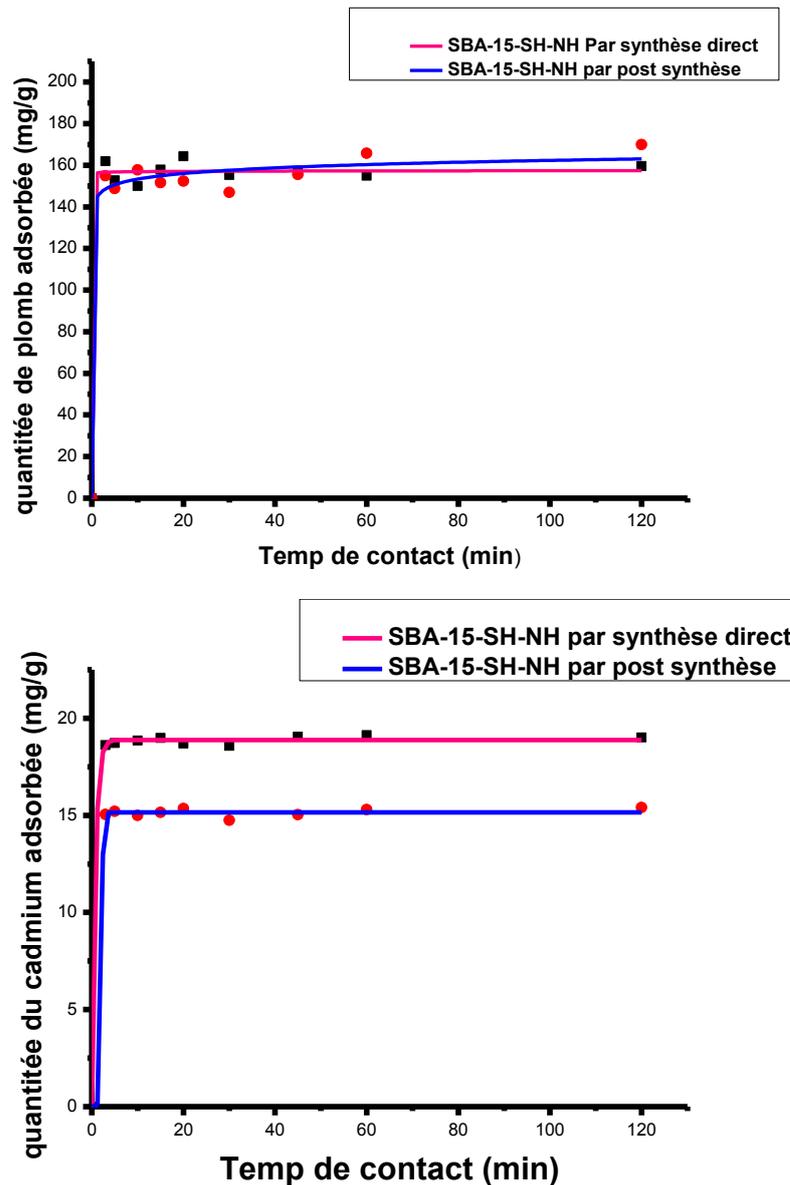


Figure III.5: résultat de l'effet du période de contact sur l'adsorption des ions métalliques Pb (II), Cd (II) par les matériaux SBA-15-SH-NH.

Tableau III.2 : Quantités adsorbées à l'équilibre des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux SBA-15-SH-NH.

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	pH		Quantité adsorbée à l'équilibre		Temps (min)
		Pb	Cd	Pb	Cd	
SBA-15-SH- NH Post synthèse	177,068	5,5	6,1	154,95	18,62	120
SBA-15-SH- NH synthèse directe	105,602	5,5	6,1	162	15,2	120

Tableau III.3 : Quantités adsorbées à l'équilibre des ions métalliques Pb(II) et Cd(II) sur les matériaux SBA-15-SH-NH et de SBA-15-SH(1,4).

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	pH		Quantité adsorbé à l'équilibre		Temps (min)
		Pb	Cd	Pb	Cd	
SBA-15-SH [5]	374	5,5	6,1	142	115,733	120
SBA-15-SH- NH Post synthèse	177,068	5,5	6,1	154,95	18,62	120
SBA-15-SH- NH Synthèse directe	105,602	5,5	6,1	162	15,2	120

Le tableau III.3 montre pour le même rapport molaire Si/Fonction = 1,4 (Fonction = SH ou SH+NH), nous remarquons une amélioration des quantités d'adsorption des ions de plomb, en revanche, une diminution de ~1/10 des quantités d'adsorption des ions de cadmium est obtenue. Selon la littérature [60], les matériaux thiolés ont une grande affinité vers l'adsorption des ions de plomb que pour le cadmium, ceci provenant du fait que le paramètre de dureté absolue, pour le groupe thiol considéré comme une base, est 4,1 pour le cadmium inférieure à celui du plomb,

qui est de 8,1. Dans une autre rubrique, la détermination par analyse élémentaire des taux réels d'incorporation des deux fonctions paraît d'une importance afin de pouvoir justifier les différentes valeurs des capacités d'adsorptions obtenues.

Par la suite de notre étude, nous avons testé les modèles du pseudo-premier ordre de Lagergen exprimé par l'équation : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$, et celui du pseudo-second ordre donné par l'équation : $t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e$

Où q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g

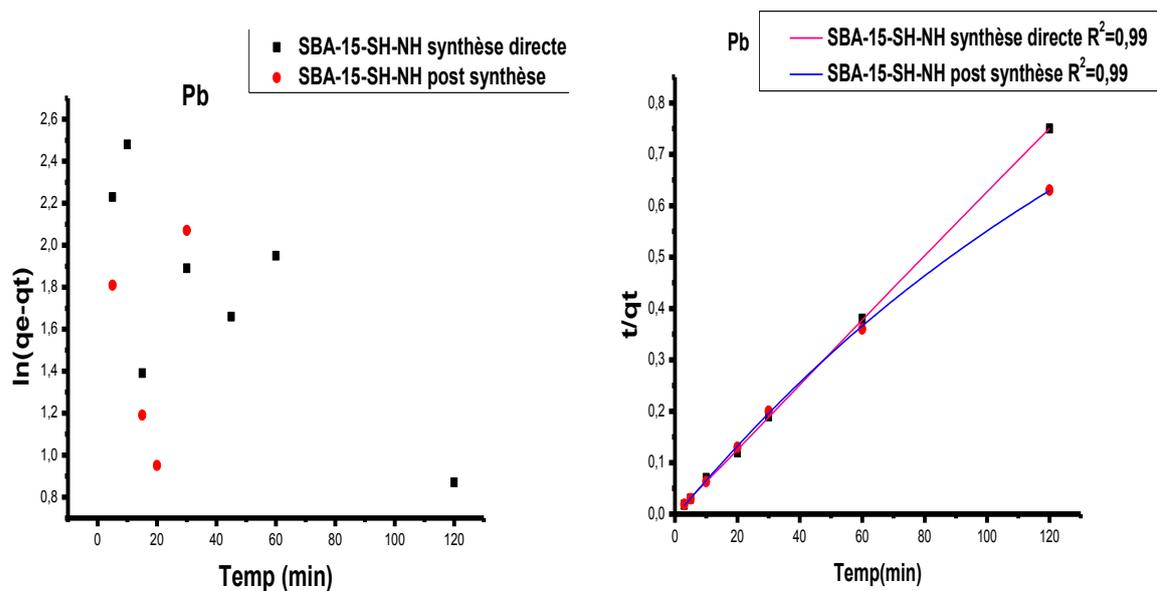
q_t : la quantité adsorbées au temps t

K_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min g/mg ou min⁻¹)

K_2 : la constante de vitesse du pseudo-second ordre (min⁻¹, min g/mg).

t : le temps (min).

Nous avons tracé les graphes $\ln(q_e - q_t)$ et t/q_t en fonction du temps correspondants au pseudo 1^{er} ordre et au 2nd pseudo ordre. Les graphes sont regroupés dans la Figure III.4.



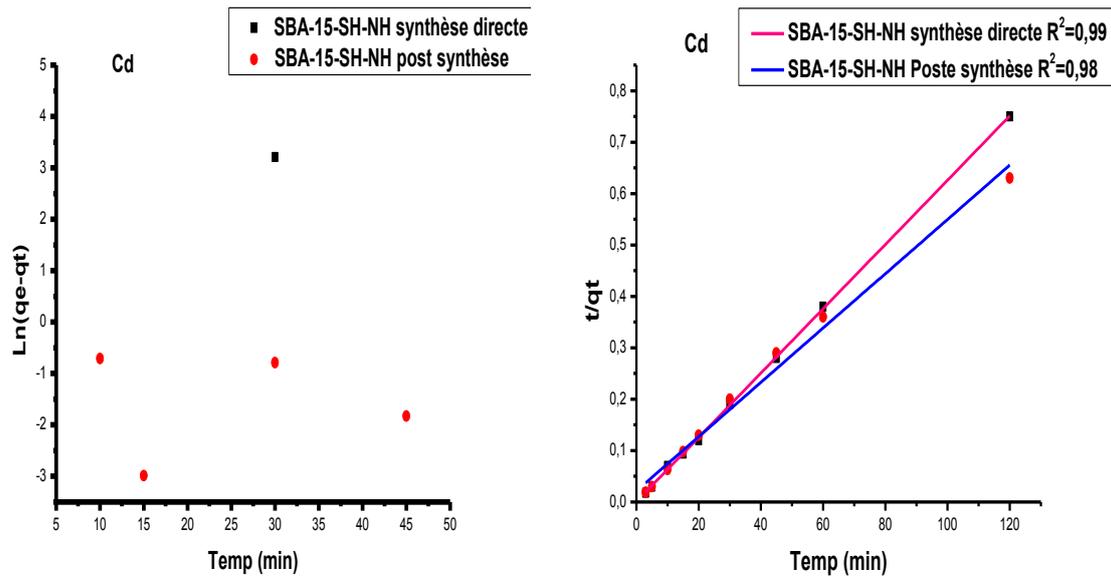


Figure III.6 : Résolution selon les pseudos 1^{er} et 2nd ordre de la cinétique d’adsorption des deux ions métalliques étudiés sur les deux adsorbants.

Le tableau III.4.ci-dessous présente le résumé des résultats obtenus

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques déterminés du pseudo 2nd ordre.

L’ion métallique	Adsorbant	qadse2 (mg/g)	R ²	qads (mg/g)	K ₂ (min.g/mg)
Pb	SBA-15-SH-NH post synthèse	156,75	0,99	154,95	6,26*10 ⁻³
	SBA-15-SH-NH synthèse directe	191,80	0,99	162	4,53*10 ⁻³
Cd	SBA-15-SH-NH post synthèse	17,08	0,99	15,2	6,4*10 ⁻²
	SBA-15-SH-NH synthèse directe	17,094	0,99	18,62	5,26*10 ⁻²

Les résultats regroupés dans le Tableau III.4 dévoile bien que la cinétique d’adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) est bien décrite selon une cinétique du 2nd ordre avec de coefficient de corrélation de 99%.

III.2.2. Isotherme d’adsorption des ions Pb(II) :

Puisque les quantités d’adsorption des ions de plomb étaient supérieures à celles du cadmium, nous avons choisi de poursuivre le travail seulement sur l’adsorption du plomb. Les isothermes d’adsorption des ions Pb(II) sur les deux adsorbants ont été obtenues en variant la

concentration initiale du métal de 10 ppm à 100 ppm à température ambiante, pH de solution au cours d'une heure avec une masse d'adsorbant de 5mg.

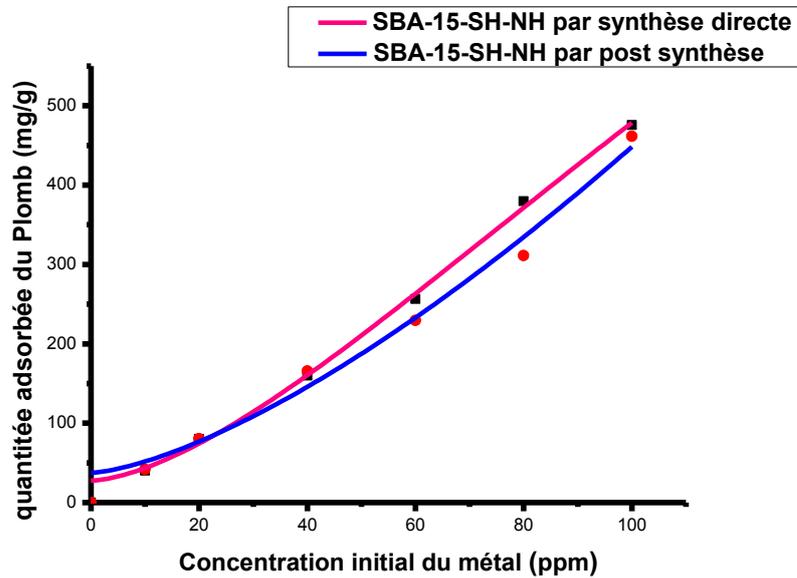


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale sur adsorption de l'ion métalliques Pb (II), sur SBA-15-SH-NH.

Nous remarquons que les quantités d'adsorption du plomb augmente linéairement avec la concentration initiale en métal et ceci quel que soit l'adsorbant.

Nous avons étudié également la modélisation de ces deux isothermes selon le modèle de

Langmuir exprimé par l'équation : $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{1}{qm} C_e$

et de Freundlich suivant l'équation : $\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$.

Où **b** : Coefficient d'adsorption.

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

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

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

K_F: constante de Freundlich (mg^(1-α)l^αg⁻¹), avec α=1/n.

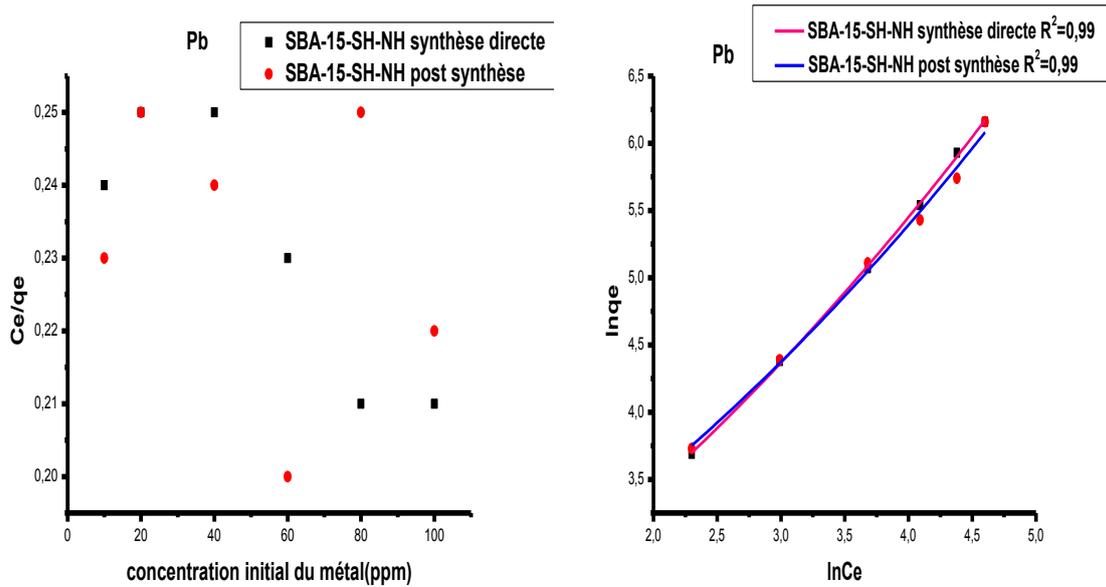


Figure III.8 : Modélisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des ions de Pb (II).

Les différentes valeurs des paramètres, selon le modèle de Freundlich, sont illustrées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : paramètres cinétique de l'adsorption des ions du Pb .

L'ion métallique adsorbé	adsorbant	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)	n	$K_f(\text{mg}^{(1-n)} \text{l}^n \text{g}^{-1})$
Pb	SBA-15-SH-NH synthèse direct	34,21	2,9	1,22
	SBA-15-SH-NH post synthèse	37,71	2,8	1,25

III.2.3. Effet de la température :

L'étude de l'influence de la température a été faite seulement sur l'adsorption des ions Pb(II). Elle a été réalisée à température allant de 35 et 45°C dans solutions de concentration e 40ppm pendant 1heur à pH de solution et une masse de 5mg d'adsorbant.

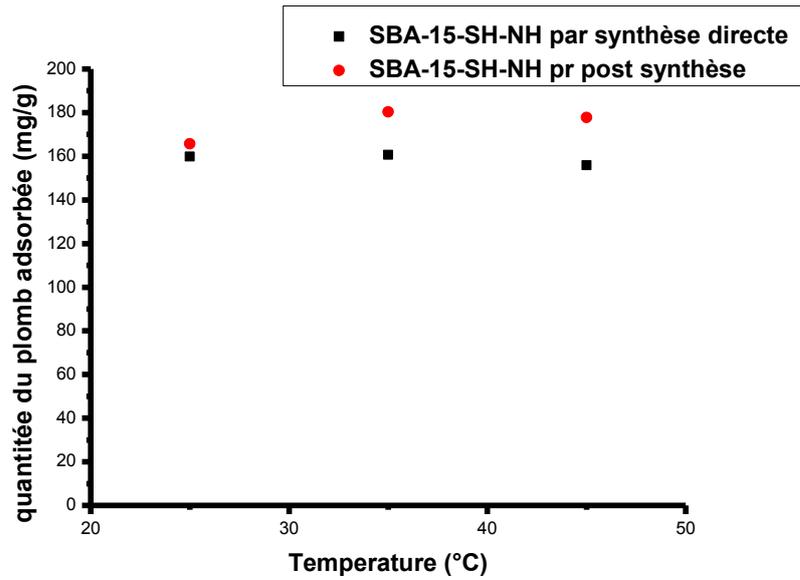


Figure III.9: Evolution la quantité d'adsorption en fonction de la température.

La figure III.5 montre clairement que les quantités adsorbées du plomb augmentent avec la température, ce qui prouve l'hydrothermicité du processus.

Référence :

- [1] J. Perriguet, T. Sterckeman, J.-L. Morel, *Environmental and Experimental Botany*, 63 (2008) 333-341.
- [2] J.J.M. Mbonigaba, I. Nzeyimana, C. Bucagu, M. Culot, *Rwanda Journal*, 17 (2009) 34-63.
- [3] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [4] A. Corma, *Chemical reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [5] Z. Boucherif, *Mémoire de Master*, (2017).
- [6] R.J. Martins, R. Pardo, R.A. Boaventura, *Water Research*, 38 (2004) 693-699.
- [7] F. Fu, Q. Wang, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 407-418.
- [8] D. AMIMEUR, in: thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2018.
- [9] J. Blais, S. Dufresne, G. Mercier, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 12 (1999) 687-711.
- [10] S. Khirani, in: Thèse de Doctorat, Toulouse, INSA, 2007.
- [11] L. Youcef, S. Achour, *Courrier du savoir*, 7 (2006) 59-65.
- [12] K. Gaid, Y. Treal, *Desalination*, 203 (2007) 1-14.
- [13] N. Valentin, in: Thèse de Doctorat, Compiègne, 2000.
- [14] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. Lanouette, *Environmental Science & Technology*, 6 (1972) 518-522.
- [15] K. Bellir, M.B. Lehocine, A.-H. Meniai, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 5035-5048.
- [16] R. BOURI, in: Thèse de Doctorat, Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, 2016.
- [17] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids*, Wiley-Vch New York etc., 1999.
- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [19] R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M. He, P. Wu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105 (2007) 41-48.
- [20] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3216-3251.
- [21] C.A. Fyfe, G. Fu, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 9709-9714.
- [22] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical reviews*, 102 (2002) 4093-4138.
- [23] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2749-2754.
- [24] N. Batail, in: Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.
- [25] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2nd, Revised and Updated Edition, by Ulrich Schubert, Nicola Hüsing, pp. 429. ISBN 3-527-31037-1. Wiley-VCH, February 2005., (2005) 429.
- [26] Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, J. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, *Direct incorporation of A1 in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity*, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 209-218.
- [27] G. Cerveau, R.J. Corriu, *Coordination chemistry reviews*, 178 (1998) 1051-1071.
- [28] A.M. Burke, J.P. Hanrahan, D.A. Healy, J.R. Sodeau, J.D. Holmes, M.A. Morris, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 229-234.
- [29] A.M. Chong, X. Zhao, A.T. Kustedjo, S. Qiao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 72 (2004) 33-42.
- [30] A. Marteel, J.A. Davies, M.R. Mason, T. Tack, S. Bektsev, M.A. Abraham, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 309-314.
- [31] S.-G. Shyu, S.-W. Cheng, D.-L. Tzou, *Chemical Communications*, (1999) 2337-2338.
- [32] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Journal of hazardous materials*, 134 (2006) 245-256.
- [33] M. Luechinger, R. Prins, G.D. Pirngruber, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 111-118.
- [34] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1-45.

- [35] B. Abdelkader, in: Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2012.
- [36] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 9611-9614.
- [37] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 3302-3308.
- [38] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, 402 (1999) 867.
- [39] D.J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 183-188.
- [40] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1403-1419.
- [41] J. Dobrzyńska, R. Dobrowolski, R. Olchowski, E. Zięba, M. Barczak, *Microporous and Mesoporous Materials*, 274 (2019) 127-137.
- [42] M. Norouzi, D. Elhamifar, R. Mirbagheri, Z. Ramazani, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89 (2018) 234-244.
- [43] M. Lourenço, P. Figueira, E. Pereira, J. Gomes, C. Lopes, P. Ferreira, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 263-274.
- [44] E. Callender, *Treatise on geochemistry*, 9 (2003) 612.
- [45] C. Clausen, *Georgia (The) Review Athens, Ga*, 28 (1984) 104-123.
- [46] M. Tellez-Plaza, A. Navas-Acien, C.M. Crainiceanu, E. Guallar, *Environmental health perspectives*, 116 (2007) 51-56.
- [47] R. Garnier, *EMC-Toxicologie-pathologie*, 2 (2005) 67-88.
- [48] F. Cloutier, G. Jalby, P. Lessard, P. Vanrolleghem, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22 (2009) 461-471.
- [49] S. Molaei, T. Tamoradi, M. Ghadermazi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Polyhedron*, 156 (2018) 35-47.
- [50] T. Tamoradi, M. Ghadermazi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Journal of Saudi Chemical Society*, (2019).
- [51] A.F. Cronstedt, *Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites*, 1756.
- [52] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [53] T. Terdkiatburana, S. Wang, M. Tadé, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 437-444.
- [54] E. Nieboer, D.H. Richardson, *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1 (1980) 3-26.
- [55] M.V. Mier, R.L. Callejas, R. Gehr, B.E.J. Cisneros, P.J. Alvarez, *Water research*, 35 (2001) 373-378.
- [56] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *Journal of colloid and interface science*, 280 (2004) 309-314.
- [57] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, 17 (2001) 8328-8335.
- [58] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New journal of chemistry*, 27 (2003) 73-79.
- [59] D.H. Lee, H. Moon, *Korean journal of chemical engineering*, 18 (2001) 247-256.
- [60] R.G. Parr, R.G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 7512-7516.

Conclusion générale

Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un matériau mésoporeux de type SBA-15 bifonctionnalisé avec deux composés organiques différents telles que : le 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane et 3-AminopropylTriméthoxysilane selon deux méthodes « post synthèse et synthèse direct ».

L'étude de leur évolution texturale suivi par les techniques BET et IRTF a montré que :

- ✓ Le greffage du matériau SBA-15 par le Mercapto et l'Amino entraine une diminution de la surface spécifique ; elle est plus prononcée pour le matériau préparé par synthèse directe,
- ✓ L'introduction des fonctions thiole et amine a été mise en évidence par spectroscopie IRTF dont l'apparition des bandes caractéristiques S-H et N-H est bien marquée dans le spectre du matériau préparé par post-synthèse ; une absence totale de ces bandes pour le matériau préparé par synthèse directe. Cependant, l'utilisation d'une autre caractérisation telle qu'une analyse élémentaire sera plus précise et performante.

L'étude de l'adsorption des ions métallique Pb(II) et Cd(II) sur ces deux adsorbants nous a permis de conclure que:

- ✓ La cinétique de l'adsorption est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 15 min,
- ✓ L'adsorption des ions du plomb sur les deux adsorbants est plus efficace par rapport aux ions du cadmium,
- ✓ L'adsorption des ions métalliques ne dépend pas de la surface spécifique car l'adsorbant préparé par synthèse direct de faible surface spécifique présente des capacités d'adsorption supérieure à celui préparé par post synthèse, ce qui prouve que l'adsorption est chimique
- ✓ Le modèle du pseudo-second ordre décrit l'adsorption des ions métallique du Pb (II) et Cd (II).
- ✓ L'introduction de la fonction amine sur le matériau mésoporeux monofonctionnalisé thiolé entraine une exaltation des quantités adsorbées des ions du plomb, par contre une diminution des ces dernières est remarquée dans le cas de l'adsorption des ions de cadmium.

Résumé :

Dans cette étude nous avons préparé un matériau mésoporeux de type SBA-15 hybride fonctionnalisé par deux fonctions organiques tels que le 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) son analogue aminé le 3-Aminopropyletriméthoxysilane (APTMS), selon deux stratégies différentes : synthèse directe et poste synthèse. Par la suite, le matériau préparé a été caractérisé à l'aide des techniques suivantes : adsorption désorption d'azote « BET » et par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier « FTIR ». Les résultats montrent bien le greffage des deux fonctions sur la surface du matériau SBA-15. Ce greffage entraîne également une diminution de la surface spécifique.

La deuxième partie de ce travail concerne l'adsorption des métaux lourds tels que le Plomb et le Cadmium sur les matériaux issus de la première partie. L'étude a été effectuée en variant le mode opératoire de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la température. Nous avons constaté que la cinétique de l'adsorption des deux ions métalliques est rapide. Toute fois, l'adsorption des ions du plomb sur les deux adsorbants est plus efficace par rapport aux ions du cadmium. L'adsorption des ions métalliques ne dépend pas de la surface spécifique car l'adsorbant préparé par synthèse directe de faible surface spécifique présente des capacités d'adsorption supérieure à celui préparé par post synthèse.

Abstract:

In this study, we prepared a hybrid mesoporous material SBA-15 functionalized by two organic functions such as 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS), and 3-Aminopropyletrimethoxysilane (APTMS), according to direct synthesis and post synthesis strategies. Furthermore, the prepared materials was characterized using the following techniques: nitrogen adsorption-desorption and FT-IR. The results show the grafting of the two functions on the surface of the material SBA-15. This grafting also causes a decrease in the specific surface area.

The second part of this work concerns the adsorption of heavy metals such as Lead and Cadmium on the materials prepared previously. The study was performed by varying the adsorbent procedure, contact time, initial metal concentration, and temperature. We found that the kinetics of the adsorption of both metal ions is fast. However, the adsorption of lead ions on both adsorbents is more efficient compared to cadmium ions. The adsorption of the metal ions does not depend on the specific surface area because the adsorbent prepared by direct synthesis of low specific surface area has adsorption capacities greater than that prepared by post-synthesis.

ملخص الدراسة:

في هذه الدراسة، قمنا بإعداد مادة هجينة من النوع SBA-15 هجينة تعمل بواسطة وظيفتين عضويتين مثل 3- Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)، و نظيرها الأميني 3 - أمينوبروبيلتريمثوكسي سيلان (APTMS)، وفقاً لاستراتيجيتين مختلفتين: التوليف المباشر والموقف الصناعي. بعد ذلك، تم تمييز المواد المحضرة باستخدام التقنيات التالية: امتصاص الامتزاز النيتروجيني "BET" و (FTIR). تظهر النتائج تطعيم الوظيفتين على سطح المادة SBA-15. هذا التطعيم يسبب أيضاً انخفاضاً في مساحة السطح المحددة. جزء الثاني من هذا العمل يتعلق بامتصاص المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم على المواد السابق تحضيرها من الجزء الأول. تم إجراء الدراسة من خلال تغيير الإجراء الممتز، وقت الاتصال، تركيز المعدن الأولي، ودرجة الحرارة. وجدنا أن حركية امتزاز أيوني المعدن سريعة. ومع ذلك، فإن امتصاص أيونات الرصاص على كل الممتزات يكون أكثر كفاءة مقارنةً بأيونات الكاديوم. لا يعتمد امتزاز أيونات المعادن على مساحة السطح المحددة لأن المادة الممتصة المحضرة بالتوليف المباشر لمنطقة سطح منخفضة محددة لها قدرات امتصاص أكبر من تلك التي يتم تحضيرها بعد التخليق.