

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

BELABID Radhouane

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

La décontamination métallique des eaux de surface

Soutenu le :
Devant le jury :

- Mr KADARI Ahmad
- Mr BADAOUI Mouhamed
- Mme DAHANE Soraya

Président
Examineur
Encadrant

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Remerciement

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la force afin de réaliser ce modeste travail.

En second lieu, j'exprime ma gratitude envers Mme **S.Dahane**, ma directrice de recherche, pour son soutien, sa tolérance, ses conseils, ses révisions et ses recommandations qui ont grandement contribué à mon travail de recherche, Et pour son aide précieuse qui a éliminé les obstacles, illustré les concepts, et permis d'accomplir le PFE.

Ainsi que pour ses précieuses suggestions qui ont enrichi notre projet de fin d'études.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer mon travail, ainsi que pour leur participation à la soutenance, présidée par l'un d'entre eux.

J'exprime ma gratitude à Mr **K.Ahmad** et **B.Mohamed** pour avoir accepté de nous honorer en examinant ce travail.

J'aimerais témoigner ici tout ma reconnaissance aux **Mr Daho**, qui a fait une partie de ce travail à cause de leur aide et leur conseil.

Mes remerciements vont aussi également à tout le personnel : les membres du Laboratoire de Chimie, A. LARBI et Mme Nadia et S. KOUADRIA.

Radhouane

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce travail

*À mon père ouahab, que Dieu lui accorde sa
miséricorde et lui donne place dans son vaste
paradis.*

*À ma mère Kh. Rima pour leur dévouement à mon
égard,*

Mes frères « Ahmed – Mohamed – Hamza »

*À mes sœurs « Zohra – Mimouna – Charguia – Hanane – Khayra –
Djahida – Rabha – Houria »*

*À la personne qui m'a apporté son soutien tout au long de ce projet
« Dr ZenaTi .H. »*

*À mes chers amis qui ont partagé mon parcours universitaire et m'ont apporté
leur soutien lors de mon travail au laboratoire
« Amine et Khaled »*

À mes collègues d'étude « Souhila – Asma – Rawnaq »

À mes très chères « Younes – Anwar – Hakim – Tarek »



Radhouane



Table de matière

Table de matière

Contenu

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche bibliographique.....	4
Introduction	4
1. Rappels sur les métaux lourds	4
.2 Définition :	5
3. Sources de pollution par les métaux lourds :.....	5
.I Les sources naturelles :.....	5
II. Les sources artificielles :	6
a) Par des agents infectieux :	6
b) Chimique :	6
4. Conséquences de pollution des eaux :	7
a. Les conséquences écologiques :	7
b. Conséquences industrielles :	7
c. Conséquences agricoles :	8
5. Normes de rejets industriels :	9
6. La présence des métaux dans l'eau en catégories tracées selon la Norme ISO :	10
7. Les travaux similaires :	10
8. Les méthodes privilégiées pour complexer les métaux M^{+2} :	11
9. Conclusion.....	12
Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation.....	14
<i>Introduction :</i>	<i>14</i>
<i>1. Les méthodes de complexation des métaux lourds</i>	<i>14</i>
<i>2. Types de ligands et complexes :</i>	<i>15</i>
<i>3. Quelques ligands compatibles avec les métaux choisis :</i>	<i>16</i>
<i>4. Silice mésoporeuse MCM-41 :</i>	<i>16</i>
<i>a. Définition :</i>	<i>17</i>
<i>b. Propriétés de MCM 41 :</i>	<i>18</i>
<i>I. Propriétés dû à la surface de silices.....</i>	<i>18</i>
<i>c. Applications :</i>	<i>20</i>
<i>a) Utilisé comme un support solide pour l'extraction des contaminants organiques :.....</i>	<i>20</i>

b) Dans le cas général :	20
d. Synthèse de MCM-41 :	21
5. Méthodes de caractérisation :	21
a. Diffraction des rayons X :	21
b. Caractérisation de MCM-41 par diffraction des rayons X :	23
6. UV-Visible Spectromètres :	23
a. UV-Visible Spectromètres :	Error! Bookmark not defined.
b. Principe :	24
7. Conclusion :	25
Chapitre III : Partie expérimental	27
Introduction	27
1) Réactifs :	27
(2 Synthèse de MCM-41 :	27
a. Préparation de Si-MCM-41 :	28
.b Mode opératoire :	28
3) Préparation de l'eau pollué :	29
a. Préparation de la matrice de nitrate	29
b. Préparation de la matrice de chlorure :	30
c. Préparation de la matrice de sulfate :	30
d. Mode opératoire :	31
4) Préparation des échantillons pollués	34
5) Influence du pH :	35
6) Influence de KCl :	36
a. Préparation de KCl :	36
b. Préparation des solutions concentrées par les différentes	36
7) Influence de méthanol :	37
8) Influence de la quantité de L'MCM-41	38
9) Effet du volume de l'échantillon	39
Conclusion :	39
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	41
Introduction :	41
1) Résultats et discussions :	41
2) Diffraction des rayons X :	41
3) L'analyse de la Spectroscopie ultraviolet/visible :	43

a. Étude des longueurs d'onde :	43
b. Interprétation UV-visible :	43
(4 La complexation dans les conditions normales analysées par UV-visible :	45
I. La matrice 1 (nitrate) :	45
II. La matrice 2 (sulfate : $M^{II}SO_4$) :	46
5) Optimisation des conditions opératoires de la matrice cible	47
a. Effet du pH.....	47
b. Effet de la force ionique	48
c. Effet de l'ajout du solvant organique	49
d. Effet de la quantité de MCM41	51
e. III.5 Effet du volume de l'échantillon.....	52
Conclusion :	53
Conclusion Générale et perspective :	55
Références	58

Liste des figures

Liste des figures

- Figure 1 : SEM de support MCM 41 17
- Figure 2: Les diagrammes de diffraction des rayons X de MCM-41 [Thomas et al 1999].....**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3 : photo d'appareil UV visible**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4:Protocole de synthèse de Si-MCM-41. 28
- Figure 5 : Image du produit final MCM-41..... 29
- Figure 6: Images des trois solutions de la première matrice avant la préparation... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 7: images des trois solutions de la deuxième matrice avant la préparation.. **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 8: images des trois solutions dans la troisième matrice avant la préparation..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 9: Protocole de préparation de la solution de nitrate..... 32
- Figure 10:Protocole de préparation de la solution de chlorure..... 33
- Figure 11: Protocole de préparation de la solution de sulfate 34
- Figure 12: Formation du précipité dans la solution de nitrate de cuivre ; (a)- solution avant l'ajustement du ph (b) début de formation du précipité à pH=8**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 13:protocole de préparation de la solution avec différentes concentrations de KCl.**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 14: Solutions préparées pour différentes quantités de MCM-41 - Conditions expérimentales : ([Cu²⁺] [Co²⁺] =1. **10 – 3**mol/l, T = 23 °C et vitesse D'agitation = 400 tours/min). . **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 15: Solutions préparées pour différents volumes - Conditions expérimentales : ([Cu²⁺] [Co²⁺] =1. **10 – 3**Mol/l, T = 23 °C et vitesse D'agitation = 400 tours/min).**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 16: Le spectre DRX de Si-MCM-41.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 17: spectres UV-visible de CuSO₄ CoSO₄ de concentration **10 – 2** **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 18: Le spectre d'absorbance des métaux Co Pb Cu par rapport à le temps (min)**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 19: Le spectre d'absorbance des métaux Co Cu par rapport à le temps (min) **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 20:spectre d'absorption de matrice -1- dans les conditions différentes de Ph.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 21: Colonnes d'absorption du cobalt avec différents PH en fonction du temps..**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 22: Colonnes d'absorption du cuivre avec différents PH en fonction du temps..**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 23: Colonnes d'absorption du cobalt (ph=6) avec différentes concentrations de KCL (mol/l) en fonction du temps**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 24: Colonnes d'absorption du cuivre (ph=6) avec différentes concentrations de KCL (mol/l) en fonction du temps**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 25: Colonnes d'absorption du cobalt (ph=6) (KCL=0.1mol/l) avec différentes quantités de méthanol (ml) en fonction du temps.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 26: Colonnes d'absorption du cuivre (ph=6) (KCL=0.1mol/l) avec différentes quantités de méthanol (ml) en fonction du temps.....**Error! Bookmark not defined.**

Figure 27: Colonnes d'absorption du cobalt (ph=6) (KCL=0.1mol/l) (1ml méthanol) avec différentes quantités de L'MCM-41 (mg) en fonction du temps.....**Error! Bookmark not defined.**

Figure 28: Colonnes d'absorption du cuivre (ph=6) (KCL=0.1mol/l) (1ml méthanol) avec des différentes quantités de L'MCM-41 (mg) en fonction du temps.....**Error! Bookmark not defined.**

Figure 29: Colonnes d'absorption du cobalt (ph=6) (KCL=0.1mol/l) (1ml méthanol) (MCM-41=80mg) avec des volumes (100ml,250ml,500ml) en fonction du temps**Error! Bookmark not defined.**

Figure 30: Colonnes d'absorption du cuivre (ph=6) (KCL=0.1mol/l) (1ml méthanol) (MCM-41=80mg) avec des volumes (100ml,250ml,500ml) en fonction du temps**Error! Bookmark not defined.**

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Normes de rejets industriels en Algérie [15]	9
Tableau 2 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriels [16]	9
Tableau 3 : La limite de détection selon la Norme ISO pour 20 µl d'échantillon [18]	10
Tableau 4: les ligands (L) pour former des complexes stables.....	16
Tableau 5 : Les principaux produits chimiques utilisés dans la synthèse. Error! Bookmark not defined.	
Tableau 6: les longueurs d'ondes du matrice CuSO ₄ , CO ₃ SO ₄ Error! Bookmark not defined.	
Tableau 7: Absorbance des métaux Co Pb Cu par rapport à le temps (min)..... Error! Bookmark not defined.	
Tableau 8 : Tableau d'absorbance des métaux Cu Co par rapport à le temps (min)... Error! Bookmark not defined.	

La liste des abréviations

La liste des abréviations :

A

AEP : Alimentation en Eau Potable

Al : Aluminium

C

Cu : Cuivre

Cd : Cadmium

C16TMABr : n-hexadecyl triméthyl ammonium de brome

D

DRX : *Diffraction des rayons X*

DTPA : Acide diéthylènetriaminepentaacétique

E

EDTA: Ethylene diamine Tetra acetic

F

Fe: Fer

H

Hg: Mercure

HI: (Hazard Index)

HPI: (Hazard Potential Index)

I

ISO : l'Organisation internationale de normalisation

M

MI: (Metal Index)

Mw : LA masse molaire

N

Ni : Nickel

NTA : Acide Nitriolotriacétique

P

Pb : Plomb

PH : le potentiel hydrogène

S

Sr: Strontium

T

TETA : iéthylène tétramine

TEOS : Tétraéthylorthosilicate

Z

Zn : Zinc

Introduction générale

Introduction générale

L'eau de mauvaise qualité peut résulter de l'action humaine ou de phénomènes naturels organiques. En Algérie, la qualité des eaux de surface se détériore chaque jour en raison de déchets provenant de zones urbaines et industrielles.

Généralement, les barrages s'obstruent et voient leur capacité utilisable diminuer. A augmenté la demande pour des solutions de traitement des eaux usées municipales. Soulèvent de graves préoccupations en matière d'écologie et d'environnement. Cette situation a entraîné la détérioration de la qualité de l'eau, l'augmentation de la salinité des terres et limite l'utilisation de l'eau pour les différents secteurs tel que l'AEP à cause de la baisse de la productivité en eau. [1] Dans cette situation, il est essentiel de mettre en place une stratégie pour identifier, mesurer et garantir la conservation de la ressource en eau pour une exploitation rationnelle.

La contamination des eaux métallique par contre, a longtemps été ignorée par les entreprises [2] Bien que l'eau soit le matériau le plus important pour les humains et leur environnement, rien ne peut substituer. Malheureusement, même si elles sont abondantes sur la planète, les ressources en eau risquent encore d'être insuffisantes. Les réserves d'eau dans le monde sont gravement menacées en termes de quantité. [3]

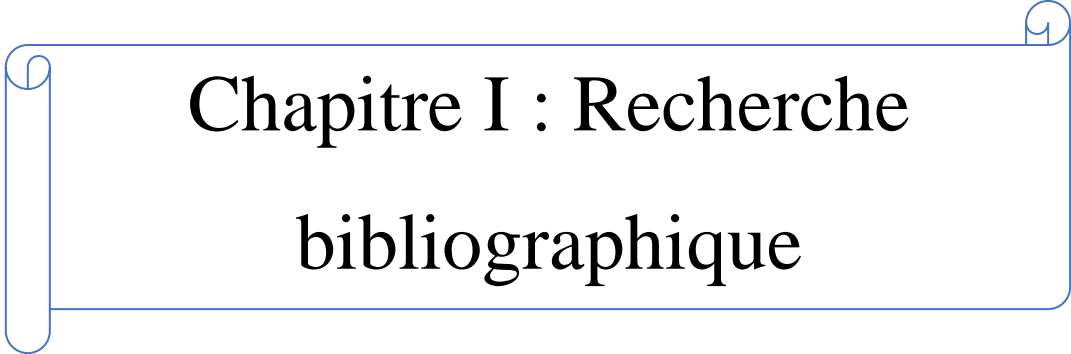
Pendant le dernier siècle, il y a eu un déversement de métaux lourds dans les milieux côtiers mondiaux en raison de l'industrialisation croissante. Dans cette recherche, nous avons pensé qu'il serait possible de contribuer de manière intéressante à l'analyse des paramètres physico-chimiques et des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le mercure dans les eaux de surface, en tentant d'identifier leurs origines. [4]

Notre travail comporte :

- ✓ La première partie consiste en une revue de littérature sur les métaux lourds, les sources de pollution par ces métaux, ainsi que les conséquences associées. Les principales méthodes pour complexer ces métaux sont également abordées en conformité avec les normes ISO.
- ✓ Au cours du deuxième chapitre, nous avons exposé les méthodes de complexation des métaux lourds. Et encore citer les principaux ligands qui peuvent former des

complexes avec ces métaux lourds. Nous avons choisi le MCM-41 en raison de sa complexité et son intérêt.

- ✓ La troisième partie est consacrée à la partie expérimentale : là où nous avons préparé deux matrices cibles, ensuite une optimisation des paramètres analytiques afin de créer toute une méthode valable pour deux métaux de transition le Cuivre et le Cobalt. toutes les expériences ont été suivies par UV-visible.
- ✓ Le quatrième chapitre est réservé pour la discussion et l'interprétation des résultats
- ✓ Enfin, le travail est clôturé par une conclusion générale.

A decorative blue scroll border frames the chapter title. The scroll starts at the top right, goes left, then down, then left again, and finally up at the bottom left.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction

Les contraintes peuvent influencer la qualité des eaux naturelles de surface. Les ressources en eau, à la fois naturelles et modifiées par l'homme, ainsi que la manière dont elles sont gérées et utilisées sur le plan économique. Ces interrogations surgissent lorsqu'on se demande comment améliorer ou juste préserver sans nuire [5]. Quantités de métaux comme le fer, le zinc, le chrome et le cuivre sont essentielles pour la vie. Néanmoins, à des concentrations élevées, ils provoquent une toxicité et peuvent entraîner des complications fonctionnelles majeures et des problèmes de santé graves. De plus, certains métaux tels que le plomb, le mercure et l'arsenic sont très nocifs et sont répertoriés comme des contaminants dangereux dans l'air. (Lee and Chon, 2003). [6]

1. Rappels sur les métaux lourds

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Ils sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leurs concentrations à la surface du globe (Garret, 2000). Les métaux sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en traces (quantité faible). Néanmoins, des concentrations importantes peuvent être mesurées dans certains sites, tout particulièrement autour des massifs granitiques. L'érosion de l'écorce terrestre est susceptible d'enrichir les cours d'eau en éléments métalliques. En tête de bassin, les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion (agents météoriques) et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère (acide carbonique) ou issus de la décomposition de la matière organique (acides humiques). Les métaux fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates sont peu altérables chimiquement : les oxydes et silicates métalliques sont libérés de la roche par érosion et transportés sous forme de particules. Les métaux présents dans les roches sous forme de sulfures et de carbonates sont au contraire attaqués chimiquement et très facilement dissous dans l'eau. L'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers sels mis en solution

2. Définition :

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm³. En général qui possède un numéro atomique élevés supérieur à celui du Sodium (Z=11). Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces (0,6% en masse du totale des constituants de la croûte terrestre) et ils ne sont pas biodégradables : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

Les métaux lourds présentent quelques en communs :

- ✚ Ils se transforment, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- ✚ Ils ont de bonnes propriétés convoitées par de nombreuses industries.
- ✚ Ils présentent une toxicité pouvant entraîner des effets irréversibles.
- ✚ Les métaux lourds dans les eaux peuvent se présenter sous formes colloïdale, soluble ou en suspension. On peut rencontrer les métaux solubles sous forme d'ions simples ou complexes, tandis que les particules en suspension et les substances colloïdales sont constituées de sels insolubles ou sont associées à des matières organiques ou argileuses [1000].

3. Sources de pollution par les métaux lourds :

I. Les sources naturelles :

La détérioration des eaux de surface causée par la contamination des sources ponctuelles (PS) et non ponctuelles (NPS) met en péril les écosystèmes aquatiques et la sûreté de l'approvisionnement en eau.

Les principales sources de pollution par les eaux usées sont les rejets provenant des zones urbaines ou fortement résidentielles ainsi que les charges industrielles provenant de divers fabricants. La pollution NPS survient lorsque les précipitations, la fonte des neiges ou l'irrigation entraînent des polluants dans les rivières, lacs et eaux côtières. La pollution des eaux de surface par les NSP agricoles est la principale source de préoccupation du public en raison de sa dégradation constatée (Darradi et al., 2012 ; Hao et al., 2004 ; Nasr et al., 2007 ; Ongley et al., 2010 ; Tang et al., 2011; Zhang et al., 2008). Il est complexe de prévoir les polluants des NPS en raison de la grande difficulté liée aux processus hydrométéorologiques et biochimiques, ainsi qu'à la variabilité spatiale.

Avec la croissance de l'agriculture intensif, l'utilisation excessive d'engrais chimiques commerciaux pour accroître la production des cultures est devenue un enjeu majeur et a

conduit à une augmentation des apports en nutriments. L'apport continu de nutriments dans les cours d'eau et les estuaires a entraîné l'eutrophisation de nombreux écosystèmes côtiers et d'eau douce à travers le monde. [7].

II. Les sources artificielles :

a) Par des agents infectieux :

Historiquement, l'objectif initial de l'assainissement était de mettre fin aux épidémies causées par la contamination de l'eau, telles que le choléra, la typhoïde et la dysenterie. Cela demeure la première préoccupation dans de nombreux pays. L'eau est généralement contaminée par des agents infectieux provenant des excréments humains ou animaux rejetés dans les eaux usées. L'assainissement ne les élimine pas complètement, les gastro-entérites restent une source de contamination par l'eau. La plupart du temps, ces maladies sont causées par des virus (Norovirus chez les adultes, Rotavirus chez les enfants). Les agents pathogènes les plus communs évoluent avec le temps. Actuellement, *Campylobacter* est la bactérie qui cause le plus de gastro-entérites parmi toutes les bactéries.

Il est également constaté une augmentation des cas de gastro-entérites causées par des protozoaires tels que *Giardia* et *Cryptosporidium*. Ils ont provoqué de nombreuses épidémies liées à la consommation d'eau dans des pays industrialisés, y compris la France. Il existe également d'autres virus présents dans l'eau, tels que le virus de l'hépatite A ou E, ainsi que le virus de la poliomyélite. [8].

b) Chimique :

La pollution chimique affecte toutes les étapes du cycle de l'eau, depuis les pluies, où la quantité de pesticides peut dépasser les limites acceptables pour l'eau potable, jusqu'aux eaux souterraines, où 7,8% dépassent 40 mg/l de nitrates contre 1,6% pour les eaux de surface. Les substances chimiques se classent en macrocontaminants, tels que les nitrates, phosphates et matières organiques en suspension, dommageables à des concentrations élevées, et en microcontaminants, comme le plomb et les pesticides, nocifs à des concentrations plus faibles. La plupart des macropolluants sont issus des déchets urbains et de l'agriculture. Malgré la diminution de la pollution causée par les rejets urbains grâce au traitement des eaux usées, la pollution issue de l'agriculture reste présente, voire s'intensifie. Diverses sources telles que l'agriculture, l'entretien des espaces verts, l'industrie, les ménages, et le trafic automobile produisent des micropolluants. Une directive de 2008 mentionne 33 substances à réduire d'ici 2015 et 20 à éliminer d'ici 2028. Ces composés perturbent le fonctionnement

hormonal des créatures marines, et les impacts sur la santé sont encore en cours d'analyse. Les médicaments, présentant des similitudes avec les pesticides, sont perçus comme des micropolluants plus dangereux qui sont rejetés dans les eaux usées. En ce moment, on se concentre surtout sur la pollution causée par les antibiotiques, les œstrogènes stéroïdiens, les hypocholestérolémians et les psychotropes. [9]

4. Conséquences de pollution des eaux :

a. Les conséquences écologiques :

La pollution chimique affecte tous les stades du cycle hydrologique, des pluies contenant des pesticides qui dépassent les normes pour l'eau potable, aux eaux souterraines avec 7,8% dépassant 40 mg/l de nitrates par rapport à 1,6% pour les eaux de surface. Tout écosystème aquatique a une capacité naturelle d'autoépuration, comme tous les environnements naturels (Blifert et Perraud, 2001 ; Koller, 2004). Toutefois, si les substances indésirables sont introduites en quantité excessive et que la capacité de purification est atteinte, cela peut avoir diverses conséquences écologiques. Ces choses sont principalement exprimées par :

- Moins il y a d'oxygène dissous, plus le manque de pollution organique est important dans le milieu, selon Koller (2004). Cela augmente le risque pour les animaux aquatiques d'absorber des quantités mortelles de divers polluants chimiques (Ramade, 2002).
- Une altération du milieu récepteur sur le plan physique : Se manifestant par une hausse de la turbidité et de la température de l'eau, ainsi qu'une modification de la salinité. [10]

b. Conséquences industrielles :

Les industries utilisent beaucoup d'eau ; par exemple, il faut 1 m³ d'eau pour fabriquer 1 kg d'aluminium. [11]

La haute qualité nécessaire pour les utilisations en industrie est généralement exigée, que ce soit en termes de propriétés chimiques (minéralisation, corrosion, entartrage) ou biologiques (problèmes de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). La pollution peut alors entraver le développement industriel. C'est pourquoi la question de la pollution est devenue une préoccupation initialement dans les pays industrialisés (Gaujous, 1995). [12]

c. Conséquences agricoles :

Dans certaines zones, l'eau est fréquemment employée pour l'arrosage ou l'irrigation, généralement sans aucun traitement.

La qualité de l'eau affecte la texture du sol (complexe argilo-humique), sa flore bactérienne, ainsi que les cultures et le bétail. De la même manière, si les boues provenant du traitement des eaux usées renferment des substances toxiques comme les métaux traces, elles pourraient causer une contamination des sols .

20 sites le long de la rivière Buriganga au Bangladesh ont été étudiés et des résultats ont été notés. Des prélèvements d'eau et de sol ont été réalisés pendant l'été et l'hiver de 2009 pour étudier la répartition spatiale, les fluctuations saisonnières et temporelles des concentrations en métaux lourds. On a utilisé une méthode d'extraction séquentielle dans des échantillons de sédiments pour le fractionnement géochimique des minéraux. Les niveaux globaux de métaux traces ont été mesurés dans les échantillons d'eau et de sédiments, puis ont été confrontés à plusieurs normes et valeurs de base pour évaluation. Les niveaux de chrome, plomb, cadmium, zinc, cuivre, nickel, cobalt et arsenic dans les échantillons d'eau ont dépassé de manière significative les seuils de toxicité pendant les deux saisons. La plupart des échantillons de sédiments présentaient des concentrations de chrome, plomb, cuivre et nickel dépassant les seuils de pollution sévère, indiquant une forte contamination. En moyenne, les trois premières phases d'extraction séquentielles labiles ont associé respectivement 72 % de chrome, 92 % de plomb, 88 % de zinc, 73 % de cuivre, 63 % de nickel et 68 % du cobalt total, une partie étant facilement biodisponible et potentiellement liée à des effets biologiques néfastes.

Les niveaux d'enrichissement des facteurs ont montré que le plomb, le cadmium, le zinc, le chrome et le cuivre étaient fortement enrichis dans la majorité des échantillons de sédiments. En été, l'indice de charge de pollution était de 21,1 pour la superficie totale, et en hiver, il était de 24,6 ; Des valeurs supérieures à un signalent une dégradation continue des sites et de la qualité des estuaires. La gravité de la contamination par les métaux lourds dans le système fluvial du Buriganga indique une situation alarmante qui pourrait avoir de graves répercussions sur l'écosystème aquatique du fleuve.

En particulier, toutes les sources d'eau étaient sujettes à une forte contamination, avec des niveaux de HPI et de MI¹ qui dépassaient les seuils autorisés (HPI² > 100 et MI > 6),

¹ MI : (Metal Index)

² HPI : (Hazard Potential Index)

respectivement.

En outre, les valeurs de HI³ par voie orale ont montré des risques non cancérigènes importants pour les adultes et les enfants, tandis que le contact cutané était à risque élevé pour 19,4 % des échantillons d'adultes et 77,6 % des échantillons d'enfants (HI > 1).

La majorité des échantillons d'eau montraient des niveaux de CR⁴ supérieurs à 1×10^{-4} pour le cadmium, le chrome et le plomb, indiquant une sensibilité aux effets cancérigènes chez les deux groupes d'âge. [13]

5. Normes de rejets industriels :

La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce-que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de sa qualité. Ainsi, la décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives, pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité. [14]

Métal	Al	Cd	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	5	1	0.01	5	1	3	5

Tableau 1 : Normes de rejets industriels en Algérie [15]

Pour quelques pays industriels, les normes adoptées sont représentées dans le tableau suivant :

Métal \ Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Hg
CCE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	0.05
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	---	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.1	3	1	---
Suisse	1	1	2	2	1	5	10	---	0.1

Tableau 2 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriels [16]

³ HI : (Hazard Index)

⁴ CR : (Cancer Risk)

6. La présence des métaux dans l'eau en catégories tracées selon la Norme ISO :

Cette Norme internationale contient des principes et des méthodes pour mesurer les niveaux de traces de Co, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux de boisson, les eaux usées et les sédiments, en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique dans un four à graphite. La technique peut être utilisée pour détecter de faibles quantités d'éléments.

La détection de chaque élément par la méthode dépend de la matrice de l'échantillon, de l'instrument, du type d'atomiseur et des modificateurs chimiques utilisés. Les limites de détection des instruments seront proches des limites de détection de la méthode pour les échantillons d'eau avec une matrice simple. [17]

Les seuils de détection minimum acceptables pour un volume d'échantillon de 20 µl sont spécifiés dans le tableau :

Élément	Masse caractéristique m_0 pg	Limite de détection µg/l	Domaine de travail optimal µg/l
Co	10	1	6 à 60
Cu	5	0.5	3 à 30
Fe	5	1	3 à 30
Ni	13	1	7 à 70
Pb	15	1	10 à 100
Zn	0.8	0.5	0,5 à 5

Tableau 3 : La limite de détection selon la Norme ISO pour 20 µl d'échantillon [18]

7. Les travaux similaires :

Une recherche expérimentale a été réalisée pour examiner l'adsorption des métaux lourds Cu, Zn et Pb par les sédiments d'une rivière polluée par des rejets industriels, mettant en lumière l'influence de divers paramètres tels que le pH, la quantité de sédiments et la température. Elle a aussi permis d'examiner les types de liaisons impliqués dans la fixation des cations métalliques aux diverses fractions sédimentaires identifiées par la méthode de TESSIER et al. (1979) et de comprendre les différences d'adsorption en fonction du métal. Les résultats confirment l'importance spéciale des fractions réductible (oxydes de fer et de manganèse) et organique (substances humiques en particulier), dont les propriétés d'échange

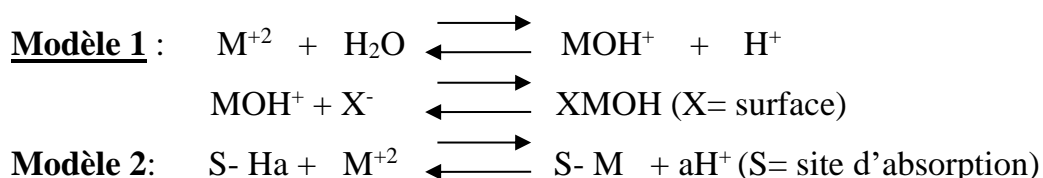
d'ions et de complexation ont été fréquemment vérifiées. L'aptitude de ce sédiment à absorber des substances a été analysée en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich et leurs équations linéarisées. [19]

Aussi l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des échantillons de sédiments naturels de cours d'eau a permis de confirmer l'importance de certains paramètres expérimentaux, pH, température et composition sédimentaire.

Plus précisément, une augmentation du pH favorise la fixation du Cuivre et du Zinc par adsorption.

Cependant, la capacité d'adsorption du plomb est faible en raison de la formation du complexe $[Pb_3(P_4O_{12})_2]$ lors des mêmes procédures.

Il y a deux options possibles pour cette adsorption . [20]



8. Les méthodes privilégiées pour complexer les métaux M^{+2} :

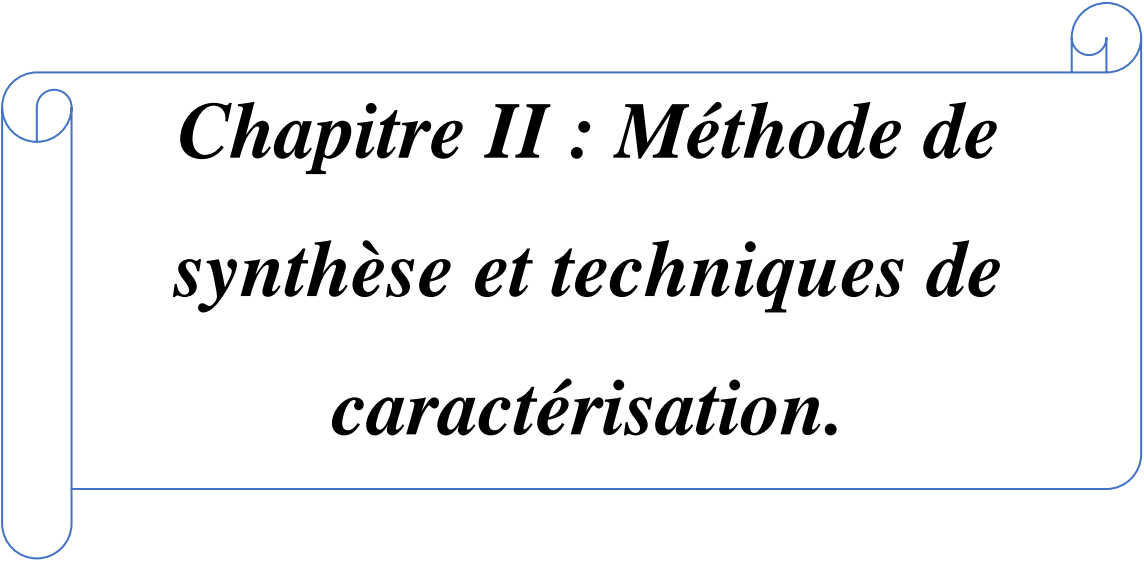
Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour réaliser la complexation des métaux M^{+2} comme Pb^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} et Co^{+2} . Parmi ces méthodes, il est possible de mentionner l'utilisation de ligands chélatants comme les EDTA, les DTPA, ou les acides humiques. Les réactions de complexation se produisent habituellement en formant des liens de coordination entre les atomes donneurs de la molécule complexante et les ions métalliques. De plus, la modulation du pH peut être extrêmement importante lors de la formation de complexes avec des métaux. Certains métaux montrent une préférence variable selon le pH de la solution, ce qui peut être utilisé pour favoriser. [21]

L'importance des interactions entre les ions métalliques et la fraction de matière organique dissoute avec des propriétés chélatantes est significative dans le cycle biogéochimique des métaux dans les écosystèmes aquatiques. Dans la suite, le matériau organique, provenant en partie de la décomposition de la matière vivante, est représenté par Hu sans jugement sur sa composition. Le comportement du cuivre est examiné de près en étudiant la capacité des eaux de surface et des eaux proches du fond à former des complexes. En examinant de manière organisée les composants principaux des eaux naturelles, une répartition des métaux tels que

le cérium, le magnésium, le cadmium et le plomb a été proposée. À l'exception des constantes de stabilité concernant les complexes de cuivre avec la matière organique. [22]

9. Conclusion

À la fin de cette section portant sur des réflexions générales, nous avons fourni plusieurs définitions qu'il est important de comprendre avant de commencer notre travail. Une vue d'ensemble des métaux lourds, une discussion sur les origines de la pollution par ces métaux et les effets de la pollution de l'eau. Les métaux sont classés dans l'eau en différentes catégories selon la Norme ISO. En fin de compte, notre objectif est de nous concentrer sur les techniques spéciales pour améliorer la complexation des métaux M^{+2} .

A decorative blue scroll border frames the chapter title. The scroll starts at the top right, goes down, then left, then down again, and finally left to the bottom left corner.

***Chapitre II : Méthode de
synthèse et techniques de
caractérisation.***

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Introduction :

La présence de métaux lourds dans les stations d'épuration constitue un obstacle important à leur utilisation agricole en raison des dangers de pollution des sols, des nappes phréatiques et de la chaîne alimentaire [23]. De plus, la stabilisation se définit comme le processus qui diminue le potentiel nocif et la capacité de lixiviation d'une substance (déchet, sol...) en transformant ses polluants en des formes moins solubles, mobiles ou toxiques [24]. La solution envisagée pour surmonter ce problème était d'utiliser une réaction de complexation avec des macro-ligands organiques pour capturer les ions et les retenir grâce à la membrane. [25] Pour cela la solution mise en considération pour dépasser cette difficulté était de mettre en œuvre une réaction de complexations avec des macro-ligands de nature organique afin de pouvoir piéger les ions et les faire retenir par la membrane. Dans ce présent travail on s'intéresse tout particulièrement à la complexations du métaux lourds avec les deux ligands de type L.

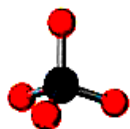
1. Les méthodes de complexation des métaux lourds

La complexations de l'ion métallique en solution consiste en remplaçant une molécule d'eau de la couche d'hydratation interne ou externe par un ligand dissous ou particulaire. La forme de complexations en sphère interne est fréquemment associée à une adsorption chimique, qui se distingue par une forte force de liaison. Cependant, les complexes avec une sphère externe semblent être principalement influencés par des phénomènes électrostatiques, présentant une faible énergie d'interaction [21]. Ces mécanismes sont cruciaux dans la gestion des problèmes de contamination liés aux métaux lourds. Une approche courante pour atténuer ces problèmes consiste à utiliser des agents complexant, tels que les chélateurs, qui forment des liaisons stables avec les ions métalliques, réduisant ainsi leur mobilité et leur toxicité.

Un complexe est défini par sa structure géométrique, laquelle est déterminée par le nombre de ses parties coordonnées. Les formes géométriques les plus communes sont l'octaèdre (pour six ligands) et le structure carrée (pour quatre atomes liés). [26]



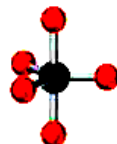
*Trigonale
plane*



Tétraèdre



Plan carrée



*Bipyramide à
base
trigonale*



*Pyramide à
base carrée*



Octaèdre

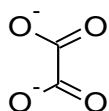
2. Types de ligands et complexes :

La classification des complexes dépend du nombre d'ions (ou d'atomes) qu'ils contiennent dans leur structure. Ils sont aussi appelés complexes mononucléaires ou Cellules uniques en présence d'un seul ion métallique. Une structure contenant au moins deux ions métalliques est identifiée comme un complexe, qu'il soit bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire) ou polymétallique (polynucléaire).

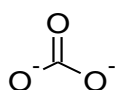
Les ligands sont classifiés en fonction de leur structure et du nombre d'atomes donneurs [27]

✚ Ligands monodentés : NH_3

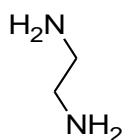
✚ Ligands bidentés :



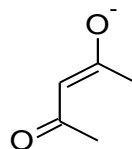
*Oxalato
dipyridine
Ox*



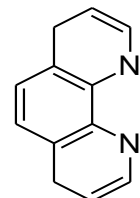
carbonato



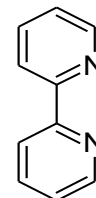
*diéthylamine
en*



*acetylacétonate
acac*

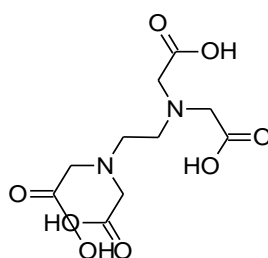


*o. phénantroline
phen*



dipy

✚ Ligands polydentés



3. Quelques ligands compatibles avec les métaux choisis :

Zn ⁺²	Co ⁺²	Cu ⁺²	Fe ⁺²	Pb ⁺²
<i>Acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA)</i>				
<i>Ethylene diamine Tetra acetic (EDTA)</i>				
<i>Acide citrique</i>				
<i>Acide malique</i>				
<i>Acide tartrique</i>				
<i>Acide oxalique</i>				
<i>Diéthylène tétramine (TETA)</i>				
<i>Acide Nitrilotriacétique (NTA)</i>				
<i>MCM-41</i>				

Tableau 4: les ligands (L) pour former des complexes stables.

4. *Silice mésoporeuse MCM-41* :

Un matériau poreux est défini par sa dimension des pores. D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), un matériau est nommé microporeux lorsque son diamètre (Φ) est inférieur à 2 nm, macroporeux si son diamètre est supérieur à 50 nm, et mésoporeux s'il est compris entre 2 et 50 nm.[28]

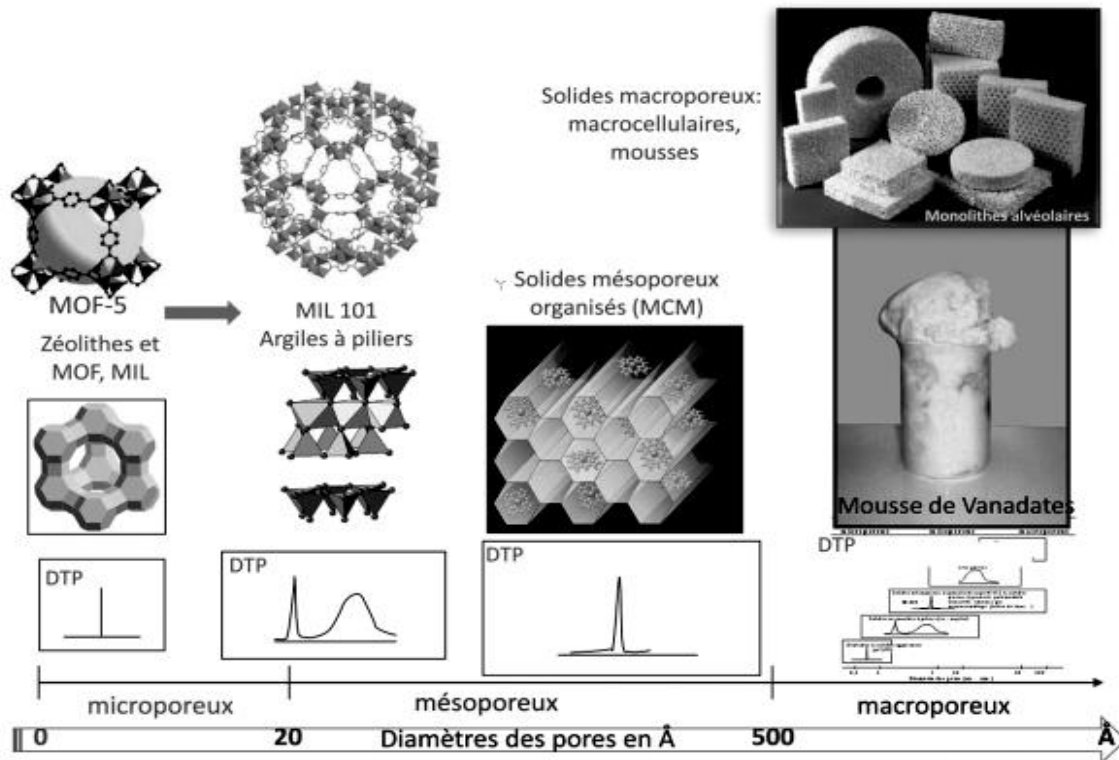


Figure 1 : Classement des nanomatériaux en fonction de la taille des pores

a. Définition :

La découverte de la famille M41S était en 1992[29]. Les chercheurs de Mobil Research et Développement Corporation [29,30] parviennent à synthétiser des silicates ordonnés avec des diamètres de pores compris entre 2 nm et 50 nm. Cette famille regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). Cette famille de mésopore est synthétisée à partir d'un tensioactif cationique, comme il peut être synthétisé à la fois dans le milieu acide comme basique. En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al. Rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [31]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3[32]. En 1995, Tanev et al. [33] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir des amines primaires. Bagshaw et al, présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-X (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés [34] D'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les

SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [35].


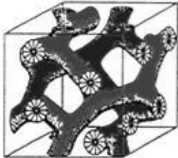
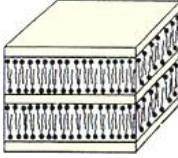
Surfactant cationique	MCM-41 (Hexagonale) MCM-48 (Cube) MCM-50 (Lamellaire)	Hexagonale 
	Surfactant non-ionique	MSU-X (Hexagonale) 
Copolymère neutre	SBA-15 (Hexagonale)	Lamellaire 
	SBA-12 (Hexagonale)	
	SBA-16 (Cube)	
	SBA-1 (Cube)	

Tableau 5 : Les différents types de silices mésoporeuses obtenus [36]

b. Propriétés de MCM 41 :

I. Propriétés dû à la surface de silices

La réactivité des matériaux silicatés provient, pour l'essentiel, de leurs propriétés de surface. Les MCM-41 possèdent une surface spécifique élevée de $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et une taille de pores allant de 2 jusqu'à 50 nm, ont ouvert plusieurs intérêts dans l'adsorption des contaminants [37]. La connaissance de ces propriétés permet de comprendre et maîtriser les réactions en contact de sa surface. On distingue deux grandes familles de groupements fonctionnels à la surface de la silice : [38].

A) -Groupement siloxane : Les groupements siloxanes sont des ponts (**Si-O-Si**) résultant de condensation de deux silanols voisins. Ils sont hydrophobes et peu réactifs. Leur

formation est favorisée à haute température lors de la déshydratation de la silice.

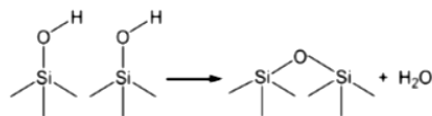


Figure 2: Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanol. [39].

B) - Groupements silanols : Les groupements silanols conditionnent la réactivité de la silice. Ils sont également impliqués dans les procédés de fonctionnalisation de la silice. On distingue plusieurs types de groupements silanols parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme le plus réactifs. En effet, ces groupements libres sont ainsi capables d'intervenir dans l'adsorption de molécules aminées [40]. Comme les espèces métalliques comme Hg^{II} [41,42].

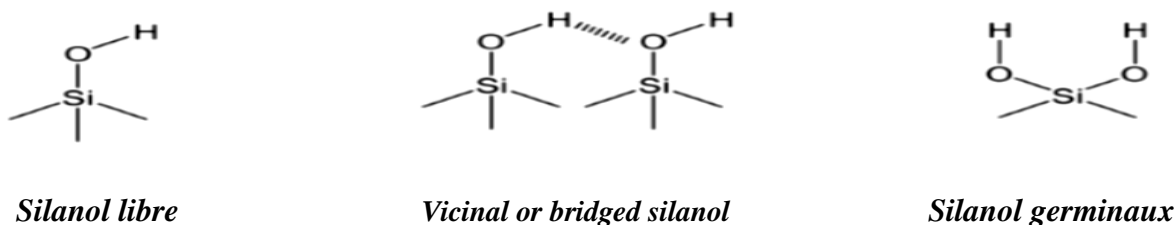


Figure 3: Présentation des principaux types des groupements silanols

❖ *Caractère Hydrophobe/ hydrophile*

La surface de la MCM-41 est très différente de la surface des zéolites. Dans le cas de la MCM-41, la surface intérieure des pores correspond à la section d'un réseau de silice amorphe, et aussi riche en silanol que la surface d'un gel de silice normale. La spectroscopie IR montre que des secteurs séparés des groupements silanols libres (**hydrophobes**) situés à 3745 cm⁻¹ et les groupements silanols adjacents (vicinaux) (hydrophiles) 3500 à 3750 cm⁻¹ sont présents sur la surface et que l'hydrolyse des ponts siloxanes a augmenté la concentration des groupements silanols et le caractère hydrophile.

❖ *Taille des pores*

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par une distribution régulière de leurs pores. La taille finale de ces pores est en relation directe avec la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant. Depuis les premières communications sur la MCM-41, il a été montré que les plus grands pores peuvent être formés quand des produits organiques auxiliaires sont ajoutés à la préparation.

❖ *Épaisseur des parois*

Les MCM-41 possèdent une paroi amorphe de silice dite épaisseur, résultante d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur détermine leur stabilité thermique qui varie entre 5 Å et 20 Å. Et l'épaisseur de cette paroi influe directement sur la stabilité hydro thermique de matériau mésoporeux.

❖ *Stabilité hydro thermique*

Les matériaux de type MCM-41 et MCM-48 ont une faible stabilité hydro thermique dans les solutions aqueuses à des températures élevées. [42].

❖ *Insertion des métaux*

Depuis la découverte de la famille de M41S, ils sont utilisés tant que support de divers métaux et autres espèces actives en catalyse. [43]. Après leur première synthèse, beaucoup de laboratoires ont incorporé divers éléments autres que le silicium dans la charpente des MCM-41 : (Ni, Al, Co, Mg, Fe, Cu, V, Nb) changeant ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau [44]. Et améliorant les propriétés catalytiques [45,46]. En conséquence, la présence du métal dans les parois des matériaux mésoporeux a permis de mener des études sur des réactions spécifiques, telle que l'hydroxylation, alkylation du phénol [47,48]. Oxydation et isomérisation de l'hexane [49,50].

c. Applications :

a) Utilisé comme un support solide pour l'extraction des contaminants organiques :

- ✚ Utilisé pour l'extraction en phase solide et analysé par la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC- MS/MS) pour détecter les produits pharmaceutiques dans les échantillons d'eau. [32]
- ✚ Employé comme un support en phase solide innovant pour détecter les pesticides dans les eaux environnementales et analyser par la chromatographie couplée à la masse. [33]

b) Dans le cas général :

- ✚ L'utilisation de nanoparticules de silice mésoporeuse MCM-41-NH₂, griffée par un groupement amine. En effet, le MCM-41-NH₂ a prouvé des performances supérieures en matière d'élimination des polluants pharmaceutiques par rapport aux autres

adsorbants. [34]. Notamment pour le diclofénac, l'ibuprofène, l'oxacilline et le trihydrate d'amoxicilline à des valeurs de 129,8, 272,0, 233,2 et 318,6 mg/g, respectivement.

- ✚ Il constitue un pilier crucial pour assurer la stabilité et le support de l'estérification sans solvant de l'acide succinique en conjonction avec le TPA. [36]
- ✚ Griffée par du palladium, Pd/MCM-41 et il rend l'absorption de l'hydrogène plus efficace. [37]
- ✚ Utilisez les capacités remarquables du Sn-MCM-41, un catalyseur très efficace, pour faciliter la conversion du glucose en 5-hydroxyméthylfurfural dans l'environnement harmonieux d'un liquide ionique. [38]
- ✚ Utilisé comme catalyseur en l'associant avec le fer : Fe-MCM-41 dans l'ozonation pour la minéralisation du diclofénac.
- ✚ Pour le stockage de l'hydrogène. [40]
- ✚ L'utilisation de NiO/MCM-41 pour l'élimination de bleu de méthylène dans un milieu aqueux. [41]

d. Synthèse de MCM-41 :

Il existe diverses techniques pour synthétiser le MCM-41 :

Selon Grün [Grün et al 1999], ils ont fourni un protocole de synthèse rapide et pratique. Dans cette procédure, on dissout 0.007 mol de n-hexadecyl triméthyl ammonium de brome (C16TMABr) dans 50g d'eau déminéralisée. 13.2g d'ammoniaque et 60g d'éthanol pur sont introduits dans la solution de surfactant, qui est ensuite agitée magnétiquement pendant 15 minutes. Ensuite, on ajoute le TEOS. Après la formation du gel, la solution est agitée pendant 2 heures. La substance est passée à travers un processus de filtration et de lavage avec 100 ml d'eau déminéralisée et 100 ml de méthanol, puis la poudre résultante est séchée pendant une nuit à 363 K, et calcinée pendant 5 heures à 823 K. (Taux de montée en température de 1K/mn).

5. Méthodes de caractérisation :

a. Diffraction des rayons X :

Le DRX permet d'étudier les cristaux et de comprendre leur structure, mais n'est pas utile pour les matériaux amorphes car elle est utilisée principalement pour les matériaux cristallins. La technique habituelle implique d'irradier l'échantillon avec des rayons X, puis

d'analyser l'intensité des pics de diffraction RX en fonction de l'angle 2θ du faisceau. Le graphique obtenu est appelé un « diffractogramme ».

Ce procédé est l'une des principales méthodes pour caractériser les solides cristallins. Elle est rapide, non invasive et permet de détecter les phases solides dans les échantillons pour évaluer leur degré de cristallinité en se référant à l'intensité et à la forme des pics de diffraction propres à chaque solide cristallin. On peut observer la symétrie d'un objet en examinant où se trouvent les reflets et leur intensité par rapport à d'autres. L'exemple de diffractogramme RX de la famille M41S est illustré dans la figure (4)

En ce qui concerne les matériaux mésoporeux, les données de diffraction des rayons X en poudre sont obtenues dans la plage suivante : $0,5 < 2\theta < 10^\circ$. La distance moyenne entre les pores peut être déterminée en calculant le diamètre des pores et l'épaisseur des parois à partir de la position de la première réflexion en utilisant la loi de Bragg [Kruk et Jaroniec 1999].

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

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller (hkl) en Å ou nm.

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å ou nm.

n : est l'ordre de la réflexion.

Le paramètre d'un système hexagonal est déterminé en utilisant la formule ci-dessous :

$$a_0 = d_{100} \div \sqrt{3} \quad \text{équation(3)}$$

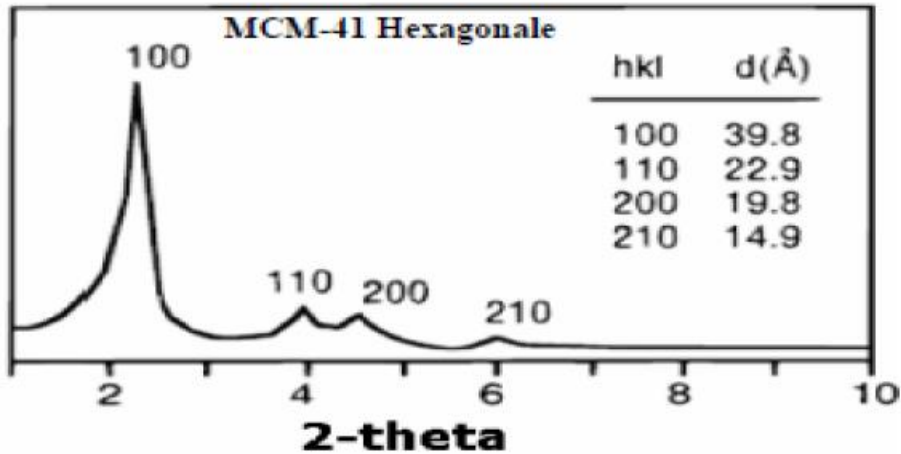


Figure 4: Les diagrammes de diffraction des rayons X de MCM-41 [Thomas et al 1999]

b. Caractérisation de MCM-41 par diffraction des rayons X

Le spécimen est examiné avec un générateur de rayons X PHILIPS PW 170, utilisant une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ou en cobalt ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) [Beck Vartuli et al 199215]. Pour le matériau MCM-41, les pics intenses sont observés dans la plage d'angle 2θ de 2 à 10°. La MCM-41 présente généralement des pics très intenses à des angles de 2 à 3° correspondant aux réflexions (100), avec d'autres pics moins intenses apparaissant à des angles de 4 à 6° attribués aux réflexions (110), (200) et (210)

6. UV-Visible Spectromètres :

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert. C'est une méthode qui combine des aspects qualitatifs et quantitatifs. [42]

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm - 400 nm.
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Domaine UV utilisable en analyse: 190 –400 nm. Donc le lointain UV n'est pas accessibles aux mesures de ces conditions. Domaine visible utilisable en analyse : 400 –800 nm

La spectroscopie UV-visible est utilisée pour : [43]

- ✚ Obtenir des informations sur la structure d'une molécule ;
- ✚ Réaliser le dosage d'une molécule ;
- ✚ Suivre la cinétique d'apparition ou disparition d'une molécule lors d'une réaction chimique...

a. Principe :

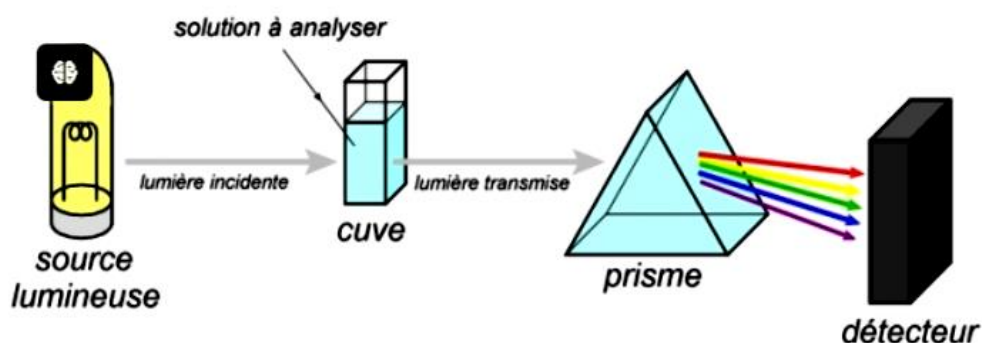


Figure 5: Schéma-1- de fonctionnement d'un spectrophotomètre

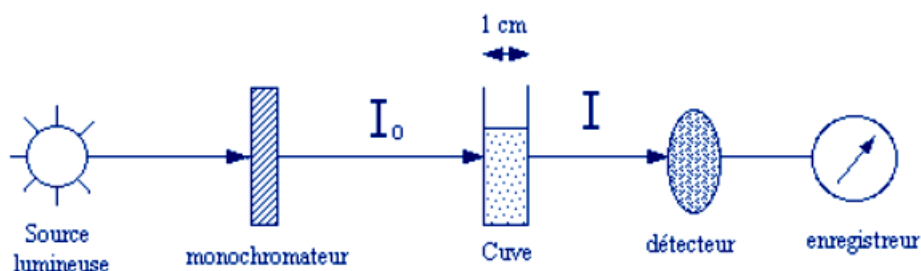
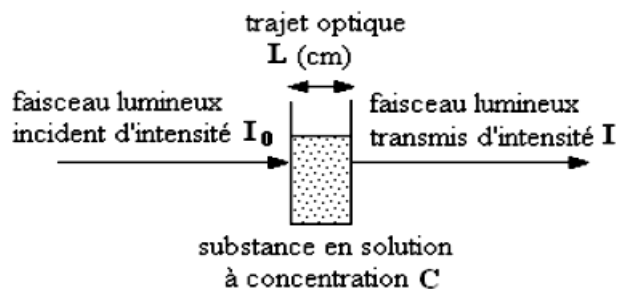


Figure 6: Schéma-2- de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Un rayon de lumière monochromatique (c'est-à-dire avec une longueur d'onde spécifique et définie) de taille correcte. La longueur d'onde λ et l'intensité I_0 , passe à travers un récipient carré rempli d'une solution d'une substance. La concentration C est présente dans un solvant qui n'est pas absorbé, à une distance L (où L est la longueur de la cuve). [44]



La transmittance (T) : Qui est le pourcentage de transmission $T\% = I / I_0 \cdot 100$ de L'absorbance (A) : l'absorbance, ou la densité optique, est la valeur du Log décimal de l'inverse de la transmittance

$$A = \epsilon l c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

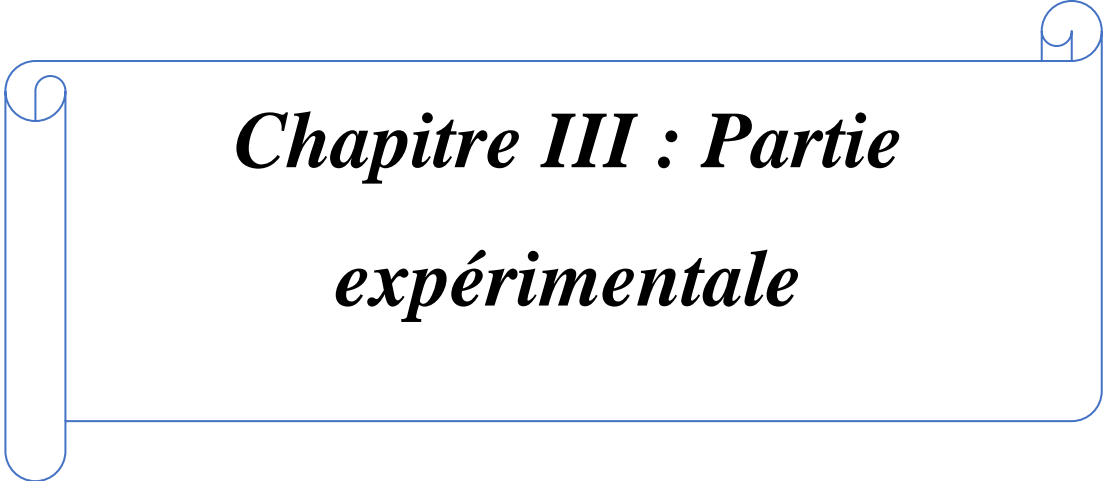
Loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon L C} \Rightarrow \text{Log } I_0/I = \epsilon L C$$

ϵ est le coefficient d'absorption moléculaire, il est donné en $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

7. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé les techniques de complexations des métaux lourds, en précisant le type du ligand L compatibles. D'autre part étudier l'utilisation du MCM41 comme agent de complexations, citer ses caractéristiques et applications. Enfin, nous avons décrit les Méthodes de synthèses de MCM41 et nous verrons par la suite son potentiel de complexations sur les métaux lourds dans les échantillons d'eau.

A decorative blue border with scroll-like corners surrounds the chapter title.

***Chapitre III : Partie
expérimentale***

Chapitre III : Partie expérimental

Introduction

Il est crucial de comprendre comment différents facteurs environnementaux interagissent pour éliminer efficacement les métaux lourds. La performance des absorbants tels que le MCM41 peut être grandement améliorée par des paramètres tels que le pH, la force ionique et la présence d'ions concurrents. En effectuant une procédure analytique dont le quel la silice mésoporeuse de type MCM41 est utilisée comme une clé pour la dépollution des métaux dans l'eau. Notre objectif est également d'optimiser cette méthode qui va servir à trouver des solutions durables pour réduire la pollution causée par les métaux lourds.

1) Réactifs :

Les principaux réactifs utilisés sont résumés dans le tableau ci-dessous en précisant leur origine, leur formule et leur pureté.

Réactifs	Formule	Provenance
Tétraéthylorthosilicate ; 98+%	$\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Alfa Aesar
Cetyltriméthylammonium Bromide 99%	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}(\text{CH}_3)_3\text{N Br}$	Sigma -Aldrich
Hydroxyde d'ammonium 30%	NH_4OH	Panreac
Méthanol $\geq 99.7\%$	CH_4O	SIGMA-ALDRICH
Ethanol absolu 99.8%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Riddel-de Haën

Tableau 6 : Les principaux produits chimiques utilisés dans la synthèse.

2) Synthèse de MCM-41 :

La préparation de matériaux mésoporeux de type MCM est habituellement réalisée en utilisant un tensioactif comme agent de structuration et une source de silice, dans un milieu basique.

Les étapes de fabrication du MCM-41 sont expliquées de manière synthétique à l'aide de schémas.

a. Préparation de Si-MCM-41 :

Le processus a été basé sur la méthode développée par [M. Grün et Al 1999] avec une composition molaire du gel de départ spécifique

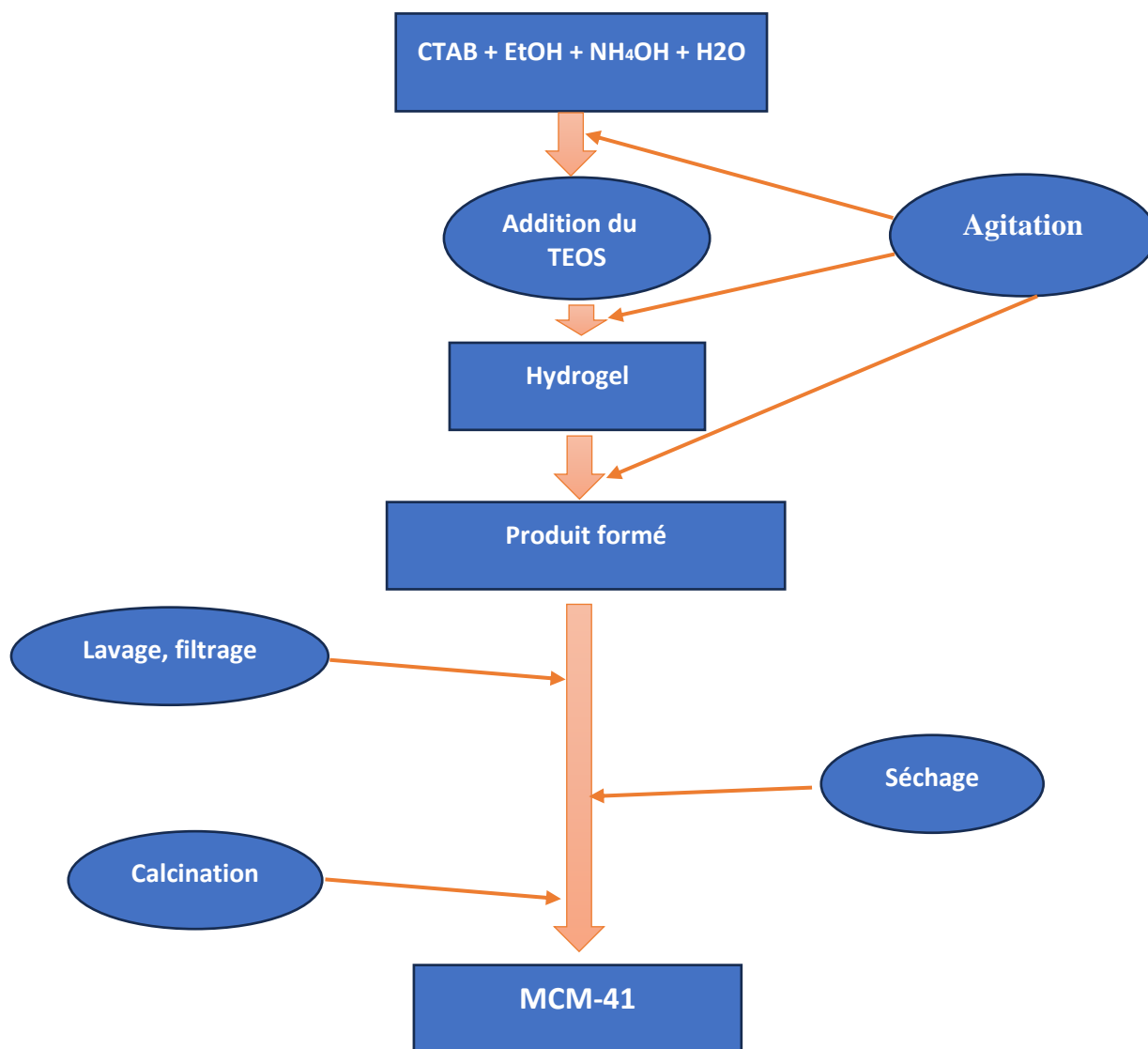


Figure 7: Protocole de synthèse de Si-MCM-41.

b. Mode opératoire :

Dans un bécher, peser 2,5 g de bromure de n-hexadécyltriméthylammonium (C₁₆TmBr) (0,007 mole). Dissoudre dans 50 g d'eau distillée, 13,2 g d'ammoniac (0,25 mole) et 60 g d'éthanol (1,3 mole). Mélanger le mélange pendant 15 minutes à l'aide d'une agitation

magnétique. Ajouter 4,7 g de tétraéthoxysilicate (TEOS) (0,022 mole) une fois que le gel est formé. Laisser le mélange sous agitation magnétique pendant 2 heures. Laver le précipité obtenu avec 100 ml de méthanol. Placer le précipité dans une étuve à 363 K (100 °C) pendant une nuit entière. Calciner le précipité à 823 K (550 °C) pendant 5 heures.



Figure 8 : Image du produit final MCM-41.

3) Préparation de l'eau pollué :

On prépare trois métaux lourds à partir de nitrates et de chlorure et deux métaux lourds à partir de sulfate avec une concentration molaire équivalente à 0,1 M/L dans 250 ml d'eau

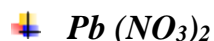
a. Préparation de la matrice de nitrate



MW= 291,02 \longrightarrow C=n/v et n= m/M Alor $m=M*c*v=0,1*0,25*291,02=7.27\text{g}$



MW= 241.60 \longrightarrow C=n/v et n= m/M Alor $m=M*c*v=0,1*0,25*241.60=6.025\text{g}$



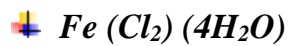
MW= 331.20 \longrightarrow C=n/v et n= m/M Alor $m=M*c*v=0,1*0,25*331.20=8.28\text{g}$

CHAPITRE III : Partie expérimentale.



Figure 9: Images des trois solutions de la première matrice avant la préparation.

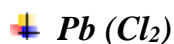
b. Préparation de la matrice de chlorure :



$M_w = 198.81 \longrightarrow C = n/v \text{ et } n = m/M \text{ Alor } m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 198.81 = 4.97\text{g}$



$M_w = 237.71 \longrightarrow C = n/v \text{ et } n = m/M \text{ Alor } m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 237.71 = 5.94\text{g}$



$M_w = 278.10 \longrightarrow C = n/v \text{ et } n = m/M \text{ Alor } m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 278.10 = 6.95\text{g}$



Figure 10: images des trois solutions de la deuxième matrice avant la préparation.

c. Préparation de la matrice de sulfate :



$M_w = 249.68 \longrightarrow C = n/v \text{ et } n = m/M \text{ Alor } m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 249.68 = 4.97\text{g}$

B. Co (SO₄)

$M_w = 281.09$ \longrightarrow $C = n/v$ et $n = m/M$ Alor $m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 281.09 = 5.94g$



Figure 11: images des trois solutions dans la troisième matrice avant la préparation.

d. Mode opératoire :

D'abord, on prépare trois matrices, la première de nitrates et la seconde de chlorure à une concentration diluer de 0.1M/L dans une fiole d'une capacité de 100 ml. On prend 10 ml de chacune et on les mélange dans la fiole. Nous avons 30 ml dans les deux matrices de chlorure et de nitrate et 20 ml dans la matrice de sulfate et nous complétons avec l'eau distillée jusqu'à ce qu'a 100 ml. Ainsi, nous avons fait un mélange de trois et deux matériaux métalliques avec une concentration molaire de 0,01M/L.

Ensuite, nous prenons 10 ml de chaque matrice, mettons chacune d'eux dans trois fioles différentes, puis ajoutons de l'eau distillée jusqu'à obtenir une solution de 100 ml de capacité. Pour avoir une solution finale de 0.001M/L.

Schématisation de solution 1 :

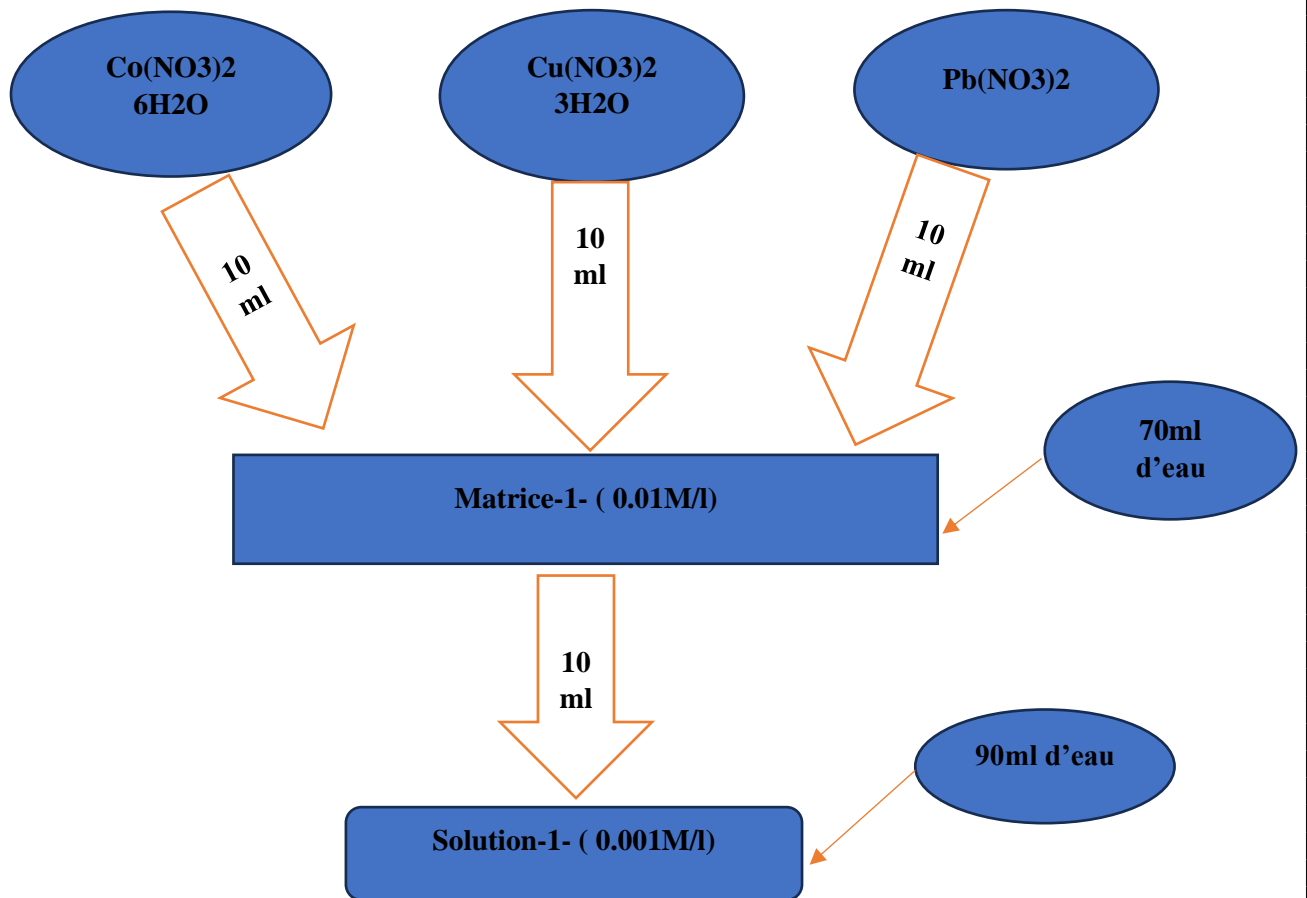


Figure 12: Protocole de préparation de la solution de nitrate

Schématisation de solution 2 :

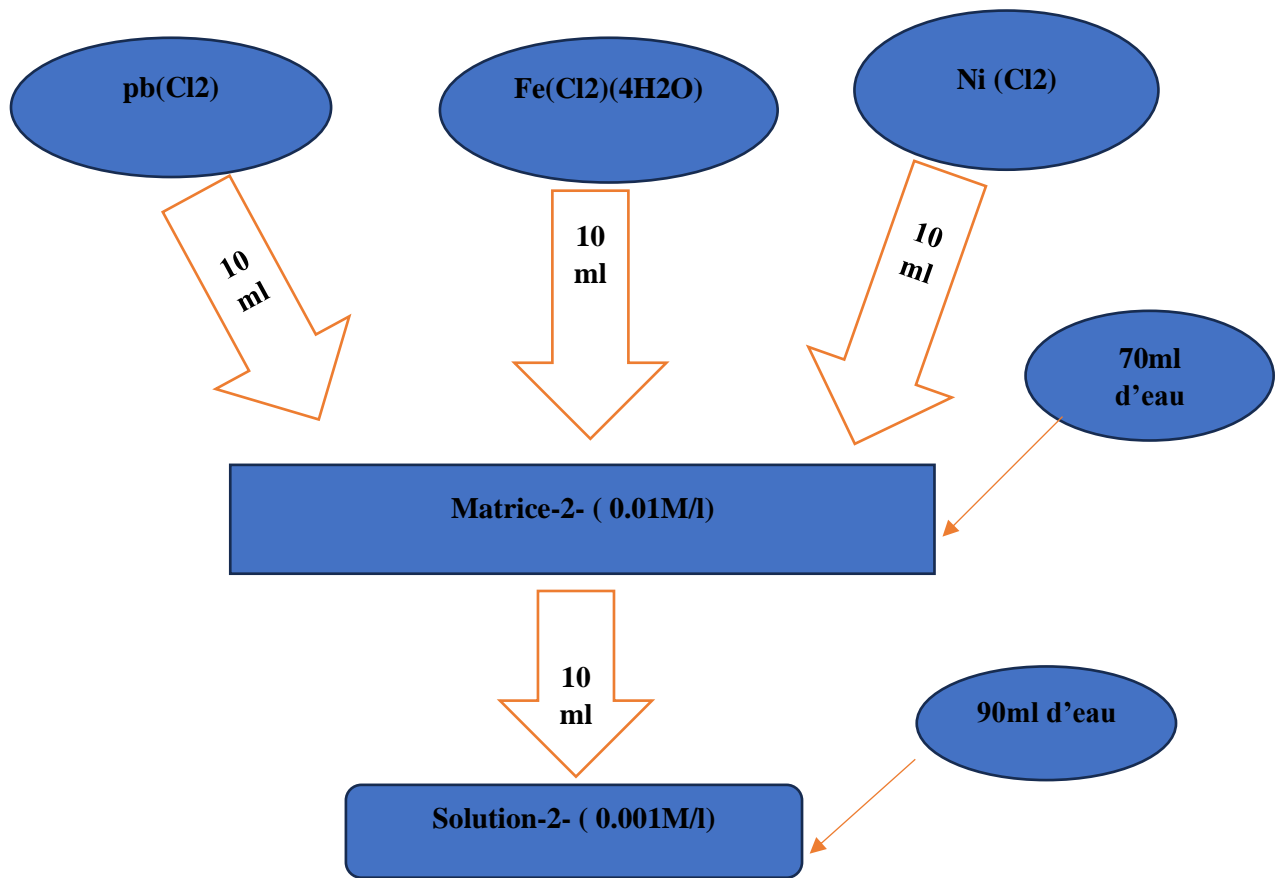


Figure 13: Protocole de préparation de la solution de chlorure

Schématisation de solution 3 :

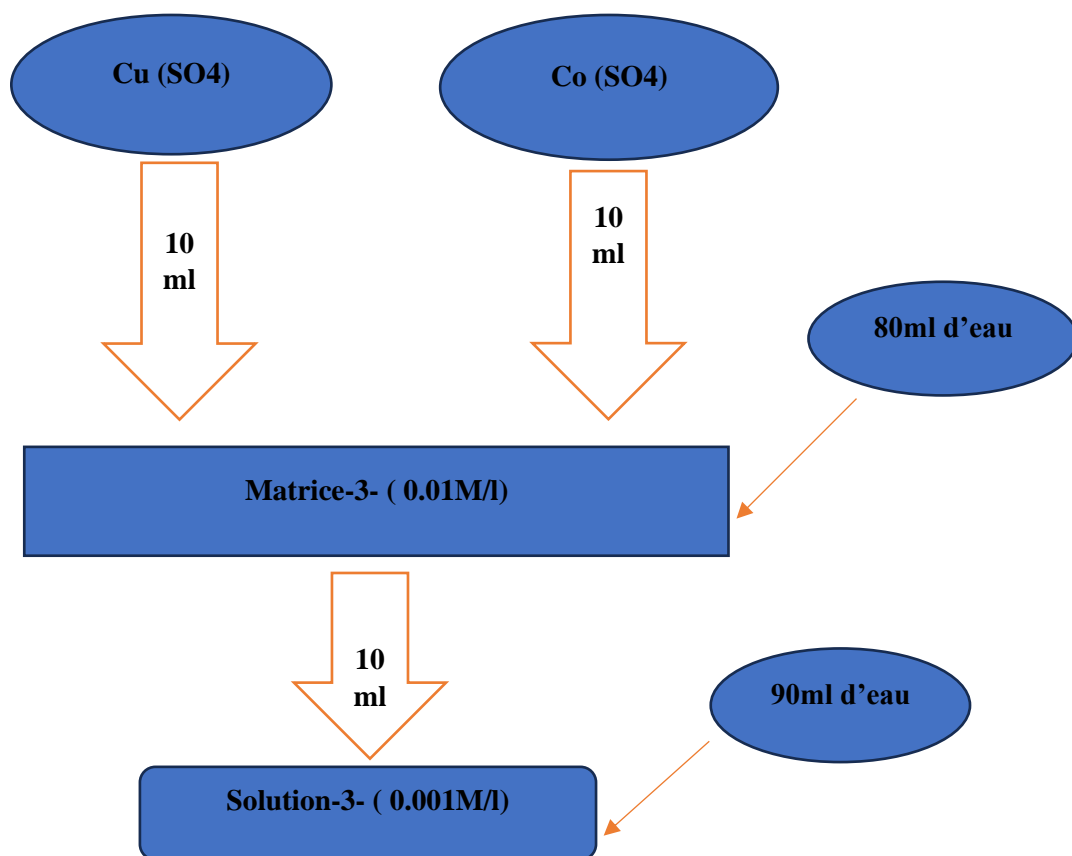


Figure 14: Protocole de préparation de la solution de sulfate

4) Préparation des échantillons pollués

Afin d'étudier la compétitivité de complexation des ions métalliques : Pb^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} due à la MCM41, nous avons préparé des échantillons comme suit :

Dans un premier lieu, nous avons préparé une matrice S1 (Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) de 10^{-3} M/L.

10 ml de cette solution est considéré comme solution de référence et le reste (90 ml) est utilisé dans un bécher pour l'extraction. Dans le même bécher, on ajout 40 mg de MCM41 (déjà synthétisé). Ce mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 24h. Les prélèvements sont faits par un intervalle de 10min du temps. Tous les prélèvements sont étiquetés et numérotés. Exceptons le premier échantillon qu'on a numéroté t_0 , celui-là est se fait juste après le dépôt de MCM41 et sans agitation.

5) Influence du pH :

Le pH reste l'un des paramètres déterminants et essentiels dans le rendement de la réaction de complexation puisque l'agent complexant (MCM-41) C'est un agent qui se dissocie dans des équilibres acido-basiques. Il est donc crucial d'examiner l'impact de ce facteur en appliquant la même procédure expérimentale antérieures (conditions opératoires : temps et concentration initiale du ligand).

L'ajustement du pH a été effectué à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium NaOH et l'acide chlorhydrique HCl (0.1 N).

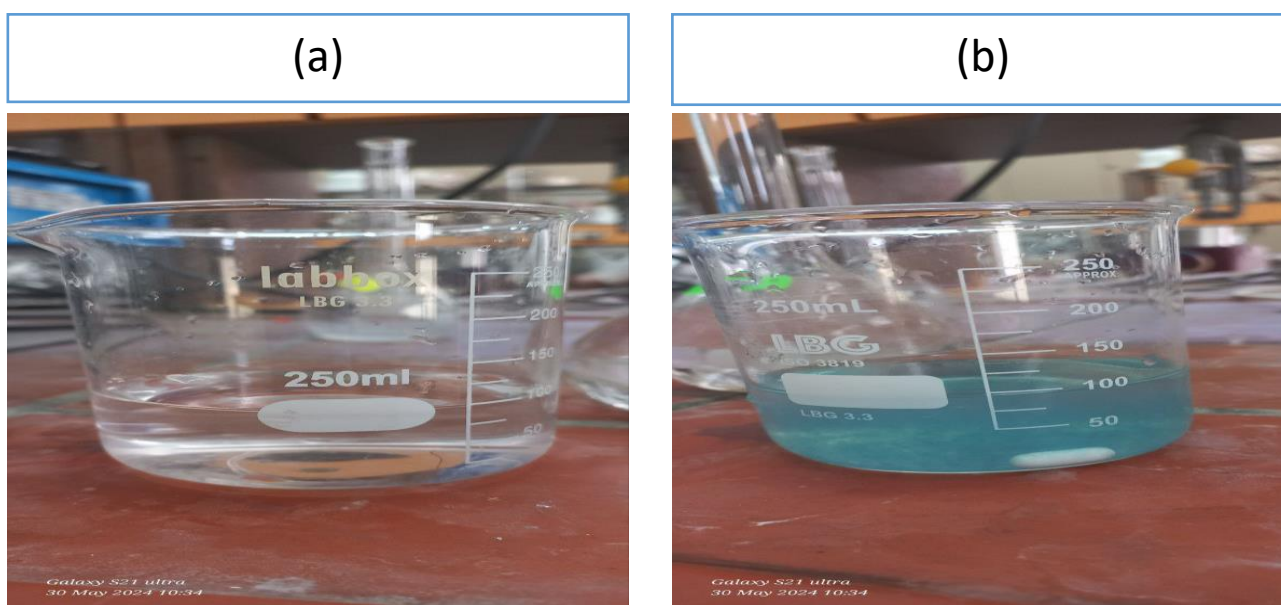


Figure 15: Formation du précipité dans la solution de nitrate de cuivre ; (a)- solution avant l'ajustement du pH (b) début de formation du précipité à pH=8

De ce fait les valeurs du pH évalués sont dans l'ordre de 2 à 8. On prépare une solution standard de 0,001 M de la matrice à pH 2 (pH est ajusté par HCl 0,1M et NaOH 0,1M), dans un volume de 100 ml. 10 ml de cette solution est réservé comme substance de référence et le reste sera utilisé pour la complexation.

Dans un bécher, on dissout 40 mg de MCM41 dans le reste de la solution préparée auparavant. 3ml vont être prélevés et filtrés juste après le contact Métal-Ligand avant toute agitation magnétique, cet échantillon est nommé t_0 . Ensuite le mélange se met sous agitation magnétique et les prélèvements se font chaque 10min. Tous les prélèvements sont filtrés, numérotés et analysés par UV-visible. Les autres solutions (pH : 4, pH : 6 et pH : 8) sont préparées de la même façon que la première solution.

Les meilleures récupérations ont été observés à pH : 6, cela permet de prendre cette valeur comme optimal pour le reste des analyses.

6) Influence de KCl :

D'autre part, l'effet de sels sur le rendement de coplexation a également été étudié. Il est bien connu que la présence de sels dans l'eau peut affecter la rétention des analytes par l'adsorbant au cours d'une extraction. L'addition de sel à l'échantillon d'eau améliore généralement la rétention des analytes dans les adsorbants de SPE, ce qui implique une diminution de la solubilité des composés cibles dans les échantillons aqueux, les rendant ainsi plus favorables à une extraction sur support solide [51].

Les expériences sont effectuées à différentes concentrations de KCl (KCl = 0.1, 0.01, 0.001 et 0.0001)

L'objectif de cette étude est de trouver la quantité maximale d'adsorption atteinte par le MCM-41 pour diverses concentrations de KCL. En modifiant la concentration de KCL à chaque fois, et nous réalisons trois expériences distinctes avec des concentrations de 0,1, 0,01 et 0,001, pour observer l'effet de la discrimination dans chaque cas.

a. Préparation de KCl :

Nous préparons 0,1 mole de KCL dans une fiole de 250 ml

$$MW = 74.56 \quad \longrightarrow \quad C = n/v \text{ et } n = m/M \quad \text{Alors } m = M * c * v = 0,1 * 0,25 * 74.56 = 1.864g$$

b. Préparation des solutions concentrées par les différentes

Concentrations des KCL :

Nous apportons la matrice et KCL dans le que nous avons préparées auparavant 250 ml. La concentration de KCL est de 0.1 mol/l. Nous voulons déterminer la quantité de millilitres nécessaire pour atteindre la concentration souhaitée dans 100 fois, donc nous devons effectuer le calcul suivant :

Méthode de calcul

0.1 → 100ml

0.1 → 100ml

0.1 → 100ml

0.1 → x ml de KCl

0.01 → x ml de KCl

0.001 → x ml de KCl

En général, les solutions sont préparées comme suit : tout d'abord un standard de 0,001M de la matrice 2, dans l'eau acidifiée à pH :6 et une concentration de 0,1 M de KCl. 10ml de cette solution est réservée comme standard et le reste pour la complexation.

D'autre coté, dans un bécher on dissous 40mg de MCM41 dans le reste de la solution des analytes déjà préparée. Un prélèvement de 3ml se fait automatiquement après le contact Métal-Ligand et se nommer t_0 ; ensuite le mélange se met sous agitation magnétique et les prélèvements se font chaque 10min pendant deux heures, et abandonné le mélange jusqu'à 24h, pour prélever le dernier échantillon. Tous les échantillons sont filtrés et analysés à l'UV-visible. La même expérience se refait deux autres fois pour une concentration de 0,01M de KCl et de 0,001M de KCl. Les meilleurs résultats sont obtenus à 0,1 M de KCl, donc le reste des expériences se font pH : 6 et à 0,1 M de KCl.

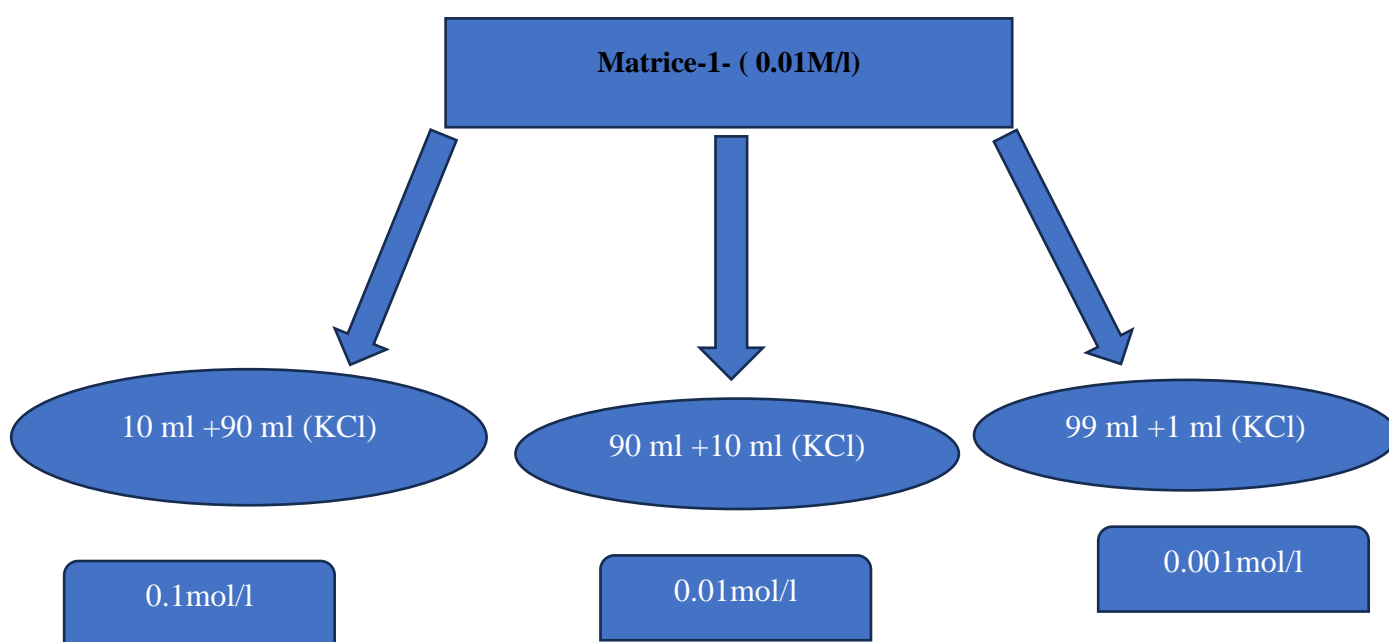


Figure 16:protocole de préparation de la solution avec différentes concentrations de KCl.

7) Influence de méthanol :

Le méthanol peut influencer la disponibilité des métaux lourds en tant que solvant organique. En favorisant la complexation des métaux lourds avec MCM41, le méthanol augmente leur mobilité et facilite la formation de ligands. Cette augmentation de la complexation peut entraîner une absorption plus élevée des métaux lourds par le MCM41. Cette

fois, nous allons préparer trois solutions en utilisant les expériences passées, mais en incorporant des quantités de méthanol de 1 ml, 2 ml et 3ml dans chaque solution. Et on observe la variation provoquée par l'augmentation du méthanol ajoutée dans chaque solution



Les meilleurs résultats sont obtenus à l'ajout d'un millilitre de Méthanol, et comme ça les prochaines expériences se font avec pH : 6, 0,1 M de KCl et plus 1ml méthanol.

8) Influence de la quantité de L'MCM-41

Pour déterminer la quantité de MCM-41 nécessaire pour complexer les métaux lourds dans 100 ml d'eau, plusieurs facteurs doivent être pris en compte, notamment la concentration initiale des métaux lourds dans l'eau et la capacité d'adsorption du MCM-41 pour ces métaux. Le MCM-41 possède une structure ordonnée de pores de taille moyenne et une grande surface spécifique, ce qui lui permet d'absorber efficacement les métaux lourds. Ainsi, la quantité de MCM-41 requise dépendra de la concentration des métaux lourds présents dans l'eau.

Il est nécessaire de déterminer expérimentalement la quantité idéale de MCM-41 pour absorber efficacement une concentration spécifique de métaux lourds. Ceci peut être accompli en menant des essais d'adsorption en laboratoire, dans lesquels diverses quantités de MCM-41 sont introduites dans des échantillons d'eau polluée et la capacité d'adsorption est évaluée. Trois quantités de MCM-41 sont testées (comme 40 mg, 80 mg et 100 mg) pour évaluer l'efficacité de la complexation des métaux de transition dans l'eau. Les analyses se font par UV Visible.

Les meilleurs absorbances sont observés à 80 mg de MCM41, cela donne l'accès à utiliser cette quantité dans les réactions à venir plus les conditions optimisées auparavant (pH : 6, 0,1 M de KCl et plus 1ml méthanol)



Figure 17: Solutions préparées pour différentes quantités de MCM-41 - Conditions expérimentales : ($[Cu^{2+}] [Co^{2+}] = 1.10^{-3} mol/l$, $T = 23\text{ }^{\circ}C$ et vitesse D'agitation = 400 tours/min).

9) Effet du volume de l'échantillon

Trois volumes sont testés 100 ml, 250 ml 500 ml. Les solutions ont été préparées de la même façon que la première expérience en tenant compte aux paramètres opératoires optimisés (pH : 6, 0,1 M de KCl, 1ml méthanol et 80 mg de MCM41).



Figure 18: Solutions préparées pour différents volumes - Conditions expérimentales : ($[Cu^{2+}] [Co^{2+}] = 1.10^{-3} Mol/l$, $T = 23\text{ }^{\circ}C$ et vitesse D'agitation = 400 tours/min).

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les méthodes expérimentales ainsi les paramètres affectent l'absorption des métaux de transition dans l'eau tels que : le pH, le kCl et le méthanol, la quantité (MCM41) et le volume de l'échantillon. Afin de créer une méthode analytique pour ces Métaux.

A decorative scroll graphic with a blue outline, featuring a vertical scroll on the left and a horizontal scroll on the top right, framing the chapter title.

CHAPITRE IV :
Résultats et discussions.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Introduction :

Nous avons réalisé nos expériences en utilisant divers niveaux de pH, diverses concentrations de KCL, diverses quantités de MCM-41, et en ajoutant différents volumes de méthanol et d'eau, pour déterminer la mesure optimale de chacun afin d'améliorer l'absorption des métaux par MCM41.

1) Résultats et discussions :

Nos échantillons sont systématiquement caractérisés par les techniques :

- Diffraction des rayons X
- UV-visible

2) Diffraction des rayons X :

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur un appareil de type Philips PW170, avec une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) et une en cobalt ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$). En choisissant cette deuxième option, nous pouvons observer les réflexions à de faibles angles (2θ).

Le diagramme de DRX de la MCM-41 est présenté dans **la figure (1-a)**. Les spectres indiquent qu'un mésopore de dimension hexagonale est obtenu. Ou l'arrangement de pores quasi réguliers. Le modèle : hexadécyl triméthylammonium de brome, présente trois pics indexés (100), (110) et (200) dans le système hexagonal [52] alors que notre modèle de MCM41 présente un seul pic intense qui est indexé comme (100) et le reste des pics sont absents. En effet du résultat de *M. Grün et al.* On a confirmé le spectre de MCM-41.

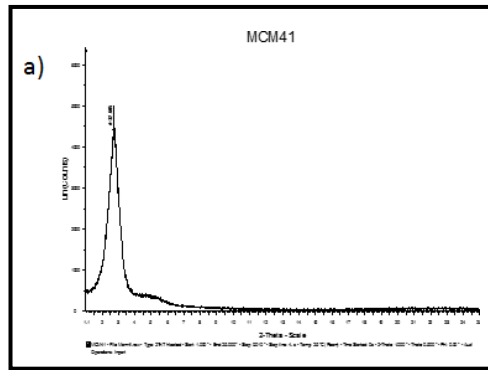


Figure 19(a) : Diffractogramme RX de la Si-MCM41.

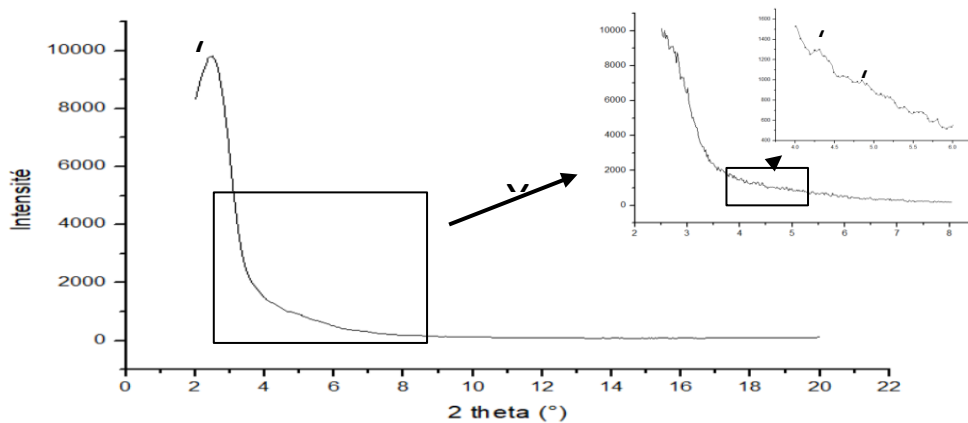


Figure 20: Spectre DRX du MCM-41

La morphologie de la surface et la taille des particules du matériau MCM-41 sont caractérisées à l'aide d'une métallisation directe des échantillons par BAL-TEC SCD 005. Ensuite, ils sont analysés par microscopie électronique ((MEB) HITACHI, S-3500N) en utilisant un logiciel (08-03) et un ordinateur Compaq EVO (code logiciel 02/08/2030). La morphologie de MCM41 a été étudiée par balayage micrographie électronique (MEB). Cette technique a permis de déterminer la taille, la morphologie et la distribution des pores de matériau synthétisé. La figure (2-b, 2-c) montre les images MEB de la silice mésoporeuse.

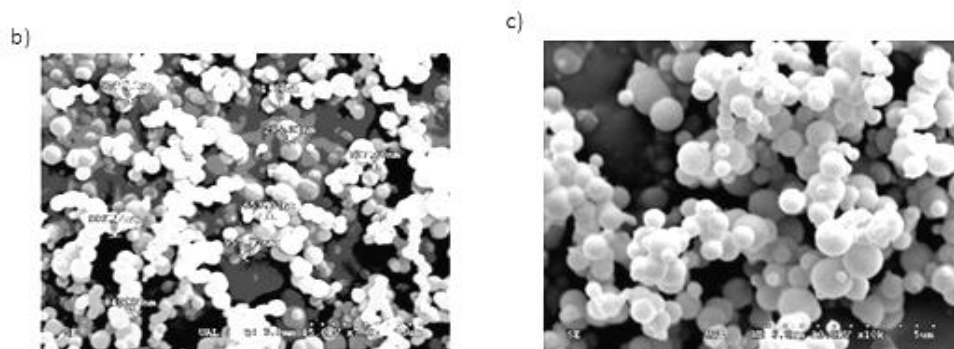


Figure 21 2-b et 2-c : Exposition de la taille et la dimension des pores de la Si-MCM4 par la Microscopie électronique à balayage.

3) L'analyse de la Spectroscopie ultraviolet/visible :

a. Étude des longueurs d'onde :

L'UV visible sera utilisé que pour étudier l'absorption à des longueurs d'onde spécifiques du cuivre et du cobalt. Pour ce faire, nous avons donc préparé une matrice avec une concentration de 10^{-2} et utilisé une analyse pour faire un scan.

N	Longueur d'onde (nm)
Co	511.00
Cu	285.50
Ni	233.50
Pb	221.50
Fe	580.50
Cr	280.50
Ti	231.50

Tableau 7: Une récapitulation du scan de la matrice $2 M^{II}SO_4$

b. Interprétation UV-visible :

Le spectre de l'échantillon obtenu dévoile des pics caractéristiques qui permettent de déterminer les photons dont les longueurs d'onde importantes de matrice.

le scan fondamental de la matrice se situent généralement entre 200 nm set 800 nm.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

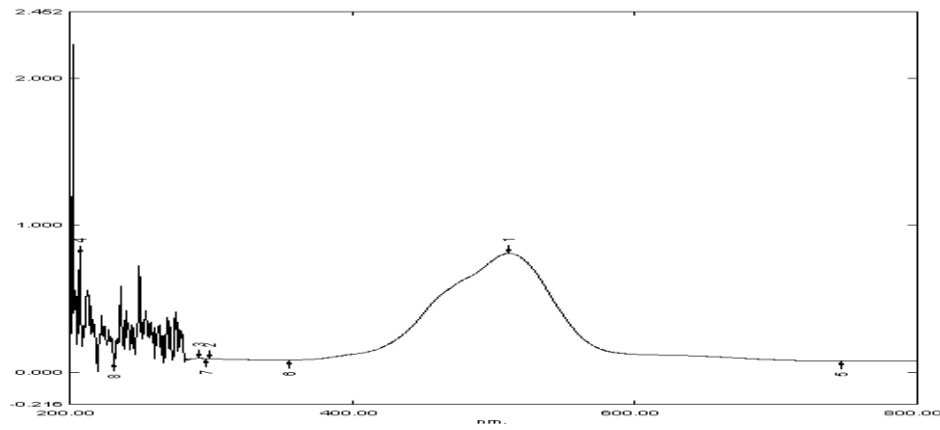


Figure 22: Un scan du cobalt à 10^{-2} M de concentration

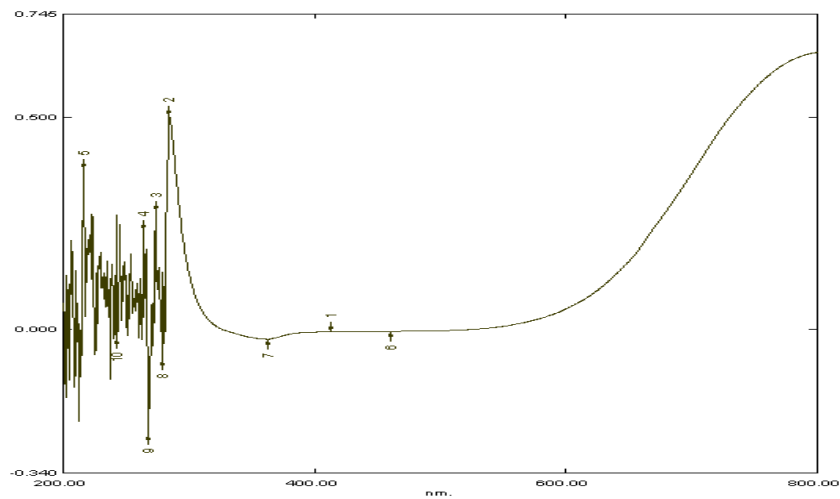


Figure 23: Un scan du cuivre à 10^{-2} M de concentration

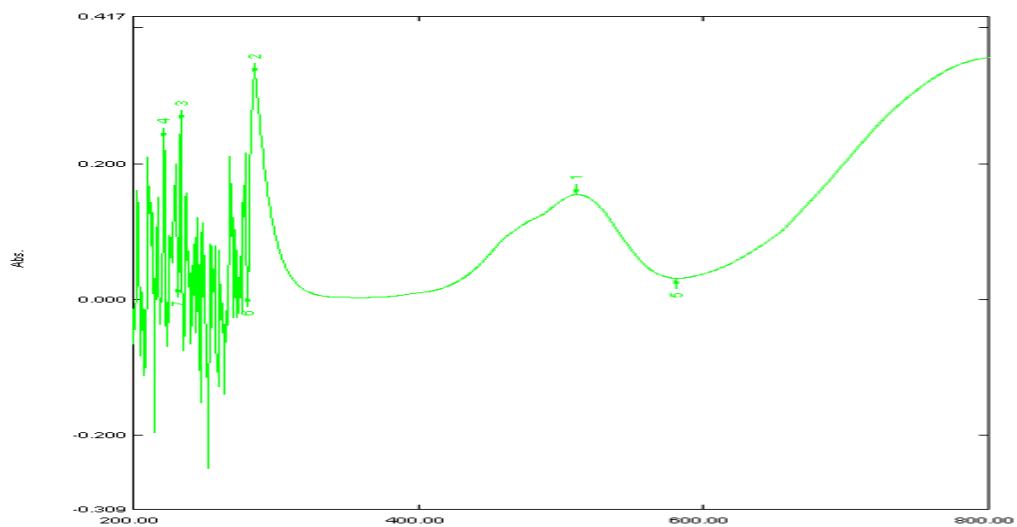


Figure 24: Un scan du cuivre et cobalt à 10^{-2} M de concentration

- **Entre [200 - 400] nm**

Une bande à environ 285.50 nm présente les caractéristiques de l'absorbance du Cu avec une valeur de 0.155.

- **Entre [400 - 800] nm**

Une bande à environ 511 nm présente les caractéristiques de l'absorbance du Co avec une valeur 0.333.

4) La complexation dans les conditions normales analysées par UV-visible :

I. La matrice 1 (nitrate) :

Temps (min)	A(Co)	A(pb)	A(Cu)
0	0,059	0,063	0,232
10	0,06	0,062	0,232
20	0,059	0,063	0,227
30	0,063	0,065	0,228
40	0,062	0,063	0,228
50	0,06	0,063	0,225
60	0,06	0,063	0,226
70	0,06	0,063	0,23
80	0,061	0,062	0,232
90	0,059	0,062	0,231
100	0,061	0,064	0,247
120	0,069	0,074	0,235

Tableau 8: Absorbances des métaux Co Pb Cu en fonction du temps

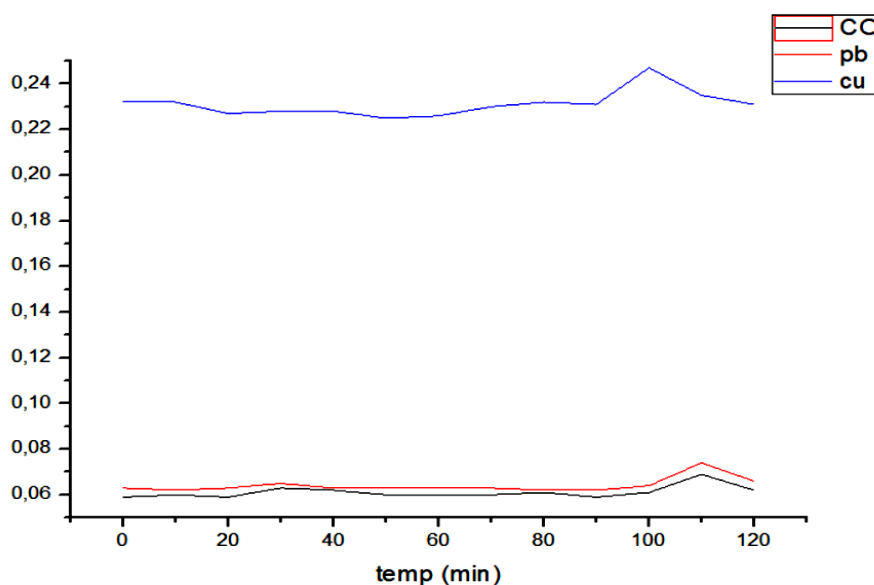


Figure 25: Le spectre d'absorbance des métaux Co Pb Cu en fonction du temps

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Nous observons que L'absorption est presque stable toute au long de l'agitation, jusqu'à la fin ou une légère augmentation a été remarqué. Cela nous a poussés de faire un scan pour chaque métal seul à une concentration de 0.1mol/L, et puis vérifier les longueurs d'onde. Effectivement les trois métaux absorbent dans la même zone cela à empêcher de lire les absorbances individuelles ; et il nous a obligé de penser à une autre matrice qui sera notre matrice cible avec seulement deux métaux (selon la disponibilité des produits au niveau de laboratoire)

II. La matrice 2 (sulfate : $M^{II}SO_4$) :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	75	90	120
A(Cu)	0.567	0.565	0.572	0.564	0.561	0.568	0.582	0.582	0.656	0.573
A(Co)	0.141	0.081	0.142	0.196	0.156	0.074	0.149	0.089	0.161	0.098

Tableau 9 : Les absorbances des métaux Cu et Co en fonction du temps.

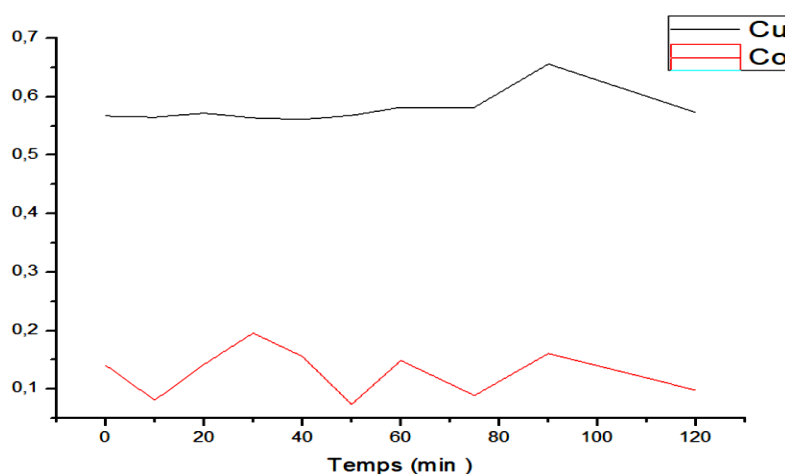


Figure 26: Le spectre d'absorbance des métaux Co et Cu en fonction du temps

Nous remarquons que l'absorption du cuivre est restée constante tout au long des 90 premières minutes, puis il a augmenté et il est revenue à la stabilité à la fin, contrairement au cobalt qui a marqué des pics à 30min, 60min et 70min, et puis a commencer de diminuer progressivement.

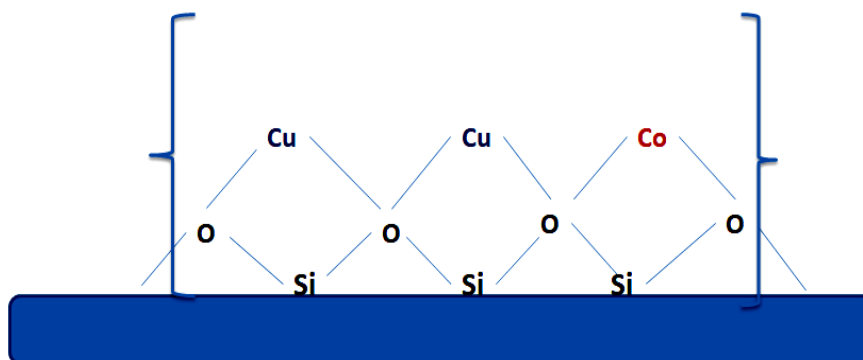


Figure 19 : Un schéma démonstratif de la coordination entre la matrice 2 et la silice mésoporeuse MCM41

Selon ce schéma les métaux de transition forment des liaisons en pont avec l'oxygène, qu'il est dans ce cas un ligand de type L_2X_2 . D'une manière plus précise : l'oxygène en premier temps cède ses deux électrons célibataires à la silice pour être un ligand de type X_2 , et en deuxième temps se comporte comme un ligand de type L_2 , en cédant ses doublets libres au cuivre et au cobalt, en formant une liaison dative. Un complexe de type cage bi-nucléaire est formé de structure tétraédrique.

5) Optimisation des conditions opératoires de la matrice cible

Pour améliorer l'absorbance ou plus précisément augmenté la qualité de complexation entre la silice mésoporeuse et les métaux de transitions, quelques paramètres opératoires sont indispensables à optimisés

a. Effet du pH

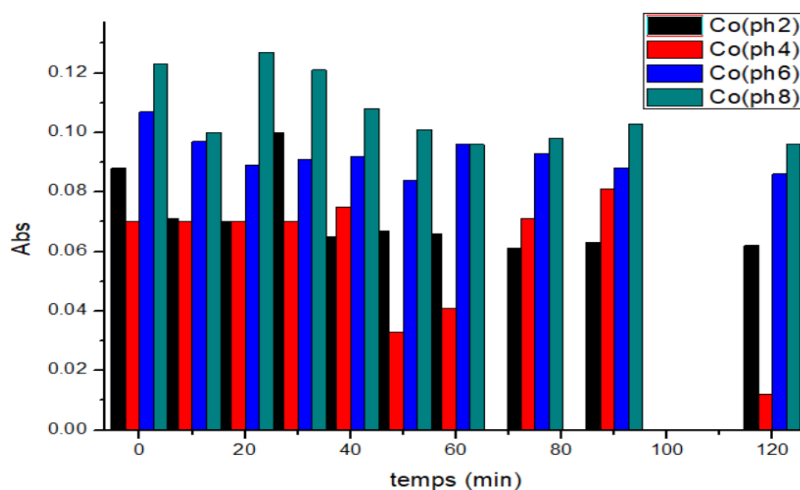


Figure 27: La Variation de l'absorbance du cobalt dans différents pH en fonction du temps

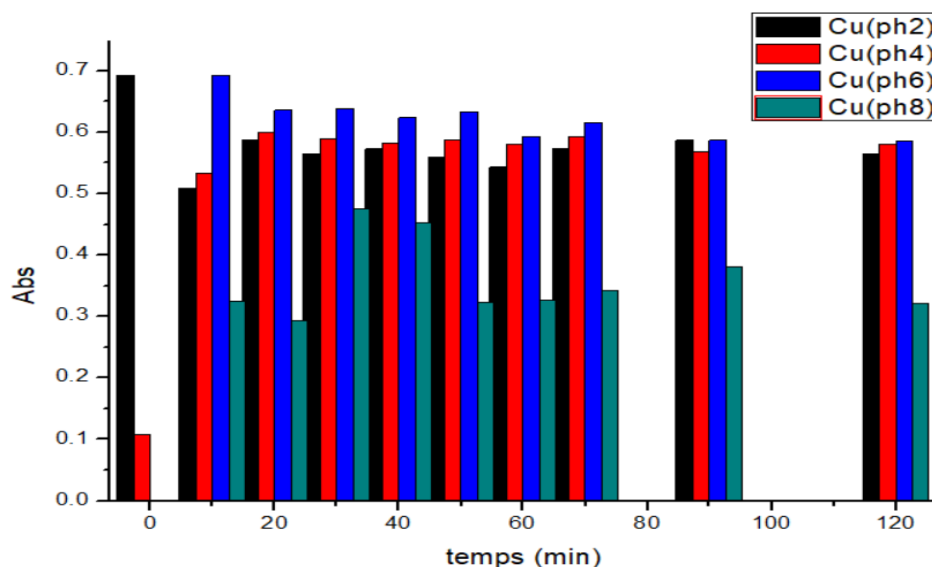


Figure 28: La Variation de l'absorbance du cuivre dans différents pH en fonction du temps

Discussion :

Ce qu'on a observé pour les variations du pH au cours du temps, que les meilleures absorbances ont été connues à pH 6. Ceci est expliqué par un équilibre optimal entre la protonation et la déprotonation des sites actifs sur le matériau absorbant, ce qui optimise la disponibilité des sites pour se lier aux ions métalliques. À ce niveau de pH, les sites actifs sont à un degré suffisant de déprotonation pour bien se lier aux ions métalliques sans être excessivement protonés, ce qui risquerait de réduire l'efficacité de l'absorption.

b. Effet de la force ionique

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

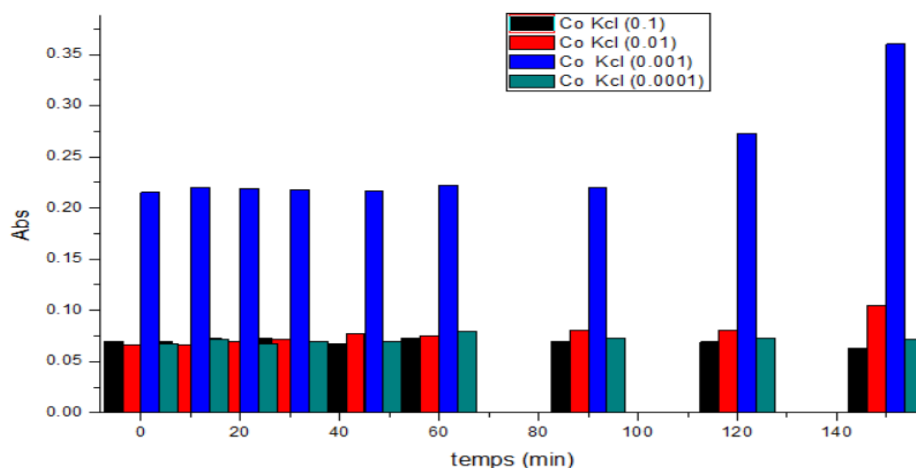


Figure 29: La variation de l'absorbance du cobalt dans différentes concentrations de KCL

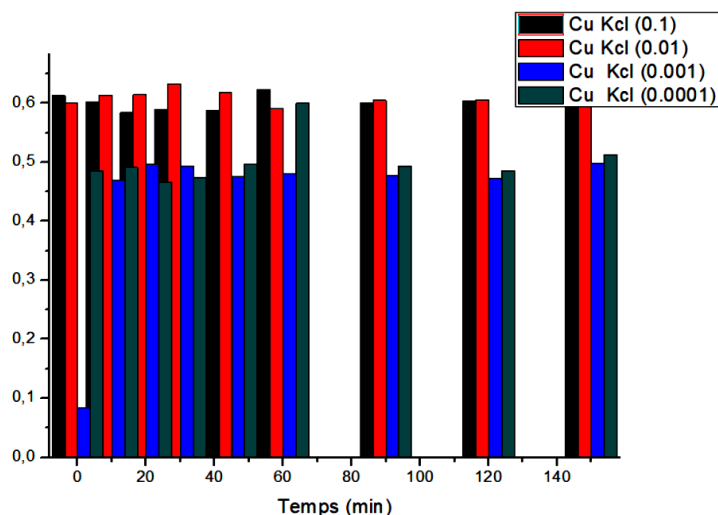


Figure 30: La variation de l'absorbance du cuivre dans différentes concentrations de KCL

Discussion :

Selon les histogrammes les meilleurs résultats sont observés à 0.1 M de KCl. Cette concentration permet la diffusion des ions métalliques vers les sites actifs sans trop concurrencer pour la coordination M-L. Cela permet une meilleure interaction entre les cations métalliques et les sites actifs du ligand.

c. Effet de l'ajout du solvant organique

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

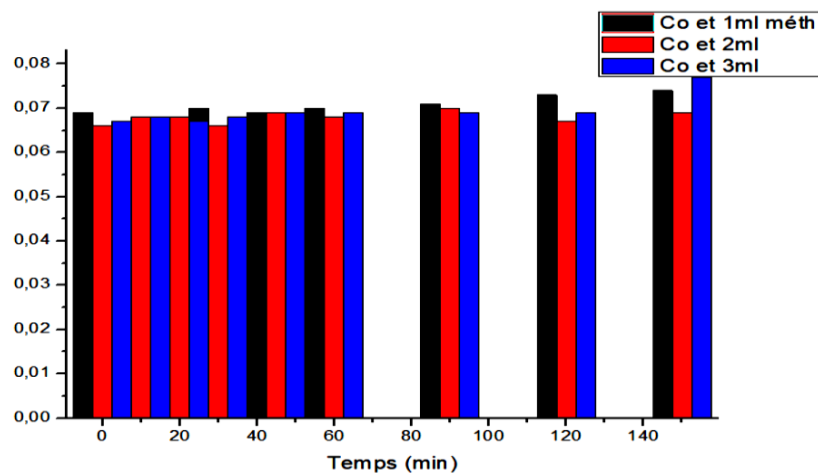


Figure 31: La variation de l'absorbance du cobalt dans différentes quantités de MeOH

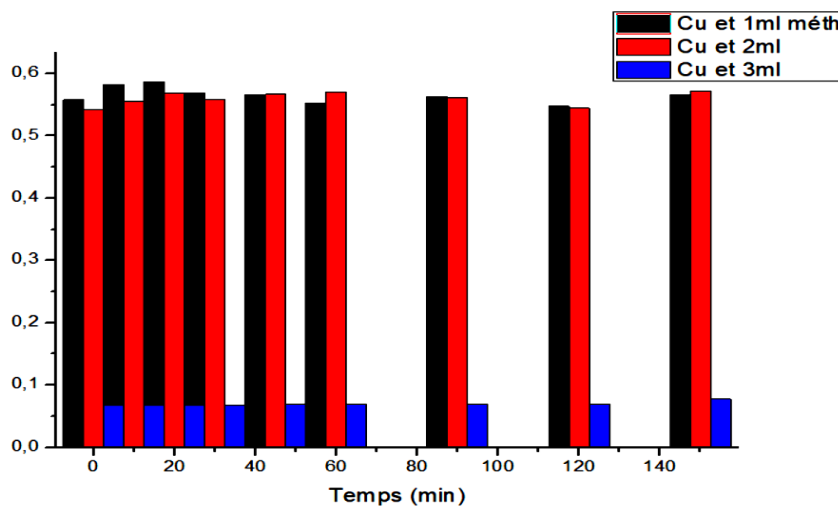


Figure 32: La variation de l'absorbance du cuivre dans différentes quantités de MeOH

Discussion :

Les résultats connus, montre une hausse absorbance en commun pour les deux métaux de transition à une millilitre du méthanol. Le méthanol comme solvant polaire améliore l'affinité M-L. Cela rendre l'approche Métal- Ligand plus facile et une complexation entre MCM41 et les Métaux de transition plus favorable.

d. Effet de la quantité de MCM41

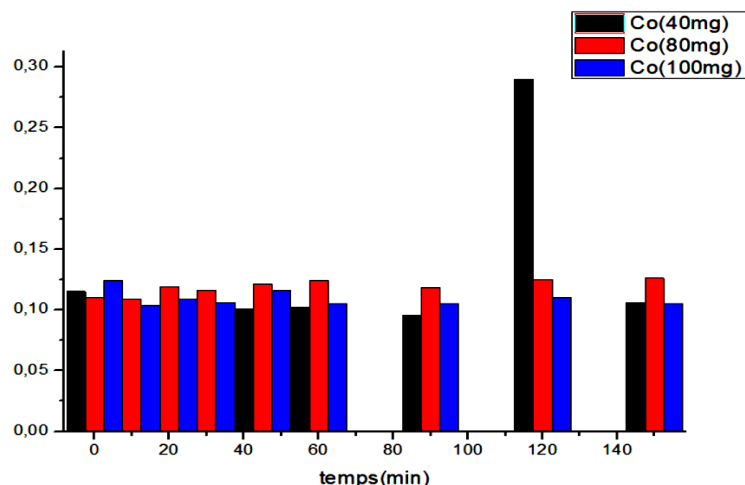


Figure 33: Les différentes absorbances du cobalt en fonction de la quantité de MCM-41

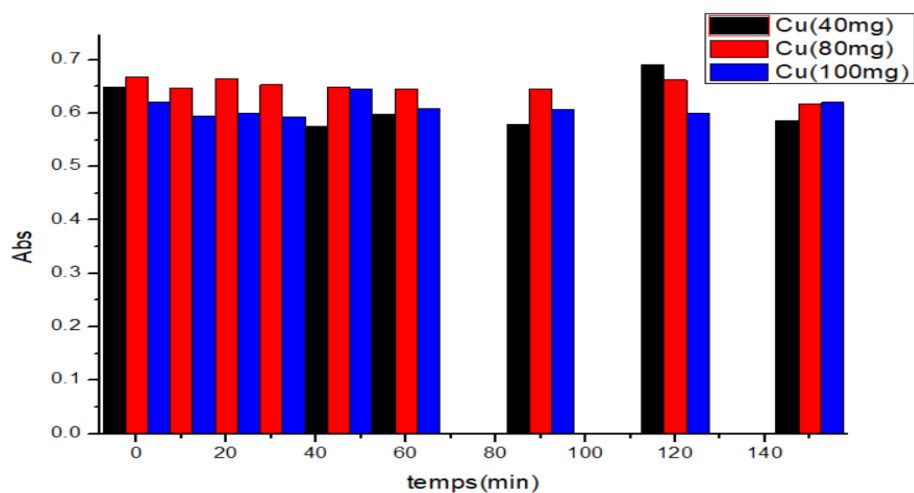


Figure 34: Les différentes absorbances du cuivre en fonction de la quantité de MCM-41

Discussion :

Les résultats des deux métaux montrent clairement une compétition entre 40 et 80 mg, pour avoir une différence à partir de 90min prédominante par 80 mg. En effet les expériences à venir sont faites avec 80mg de MCM41

Une augmentation de la quantité pourrait ne pas améliorer la complexation en raison de la saturation des sites actifs, tandis qu'une diminution de la quantité pourrait ne pas fournir suffisamment de sites pour une coordination efficace.

e. Effet du volume de l'échantillon

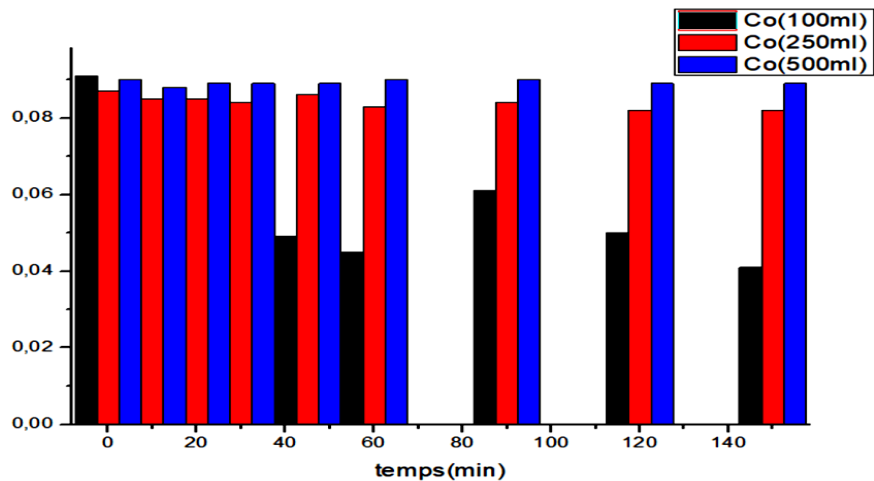


Figure 35: Les résultats de l'absorbance du cobalt dans les différents volumes d'eau

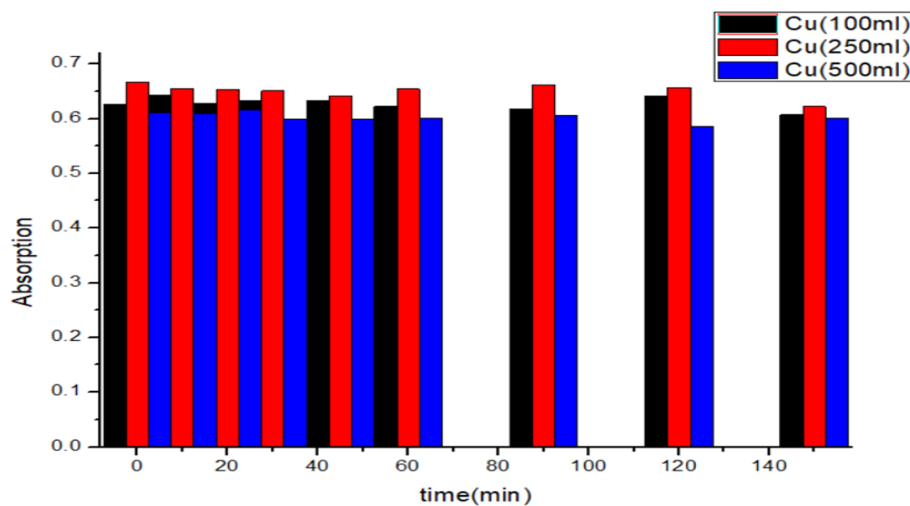


Figure 36: Les résultats de l'absorbance du cuivre dans les différents volumes d'eau

Discussion :

On a remarqué que le meilleur volume est 250 ml est, cela permet de maintenir une concentration adéquate des cations métalliques afin d'assurer une complexation maximale. Un volume plus élevé pourrait disperser les ions métalliques, ce qui diminuerait l'efficacité de l'adsorption par unité de matériau absorbant. Au contraire, un volume petit pourrait accroître la concentration des ions métalliques, mais aussi saturer vite les sites actifs disponibles.

Conclusion :

Toutes ces modifications apportées à la méthode analytique : pH : 6, une concentration de 0.1 M de KCl, 80 mg de MCM-41, un millilitre de méthanol et un volume de 250 ml d'échantillon, permettent d'améliorer l'adsorption et renforcer la liaison Métal-Ligand.

Cette méthode est prête d'être validée et testée par des échantillons réels.

A decorative scroll graphic with a blue outline, featuring a vertical bar on the left and a small scroll at the top right. The text is centered within the scroll.

***Conclusion Générale
Et
Perspective***

Conclusion Générale et perspective :

Ce mémoire de fin d'études a impliqué initialement dans la complexation des métaux dans l'eau avec le matériau mésoporeux MCM-41. Ce matériau absorbant se comporte comme un ligand du type L_2X_2 , et forme des liaisons datives et covalentes simple avec les métaux déjà présents dans l'eau. Pour cela, nous avons provoqué une eau polluée en deux métaux de transition (cuivre et cobalt), et étudié comment les fixés par la silice mésoporeuse afin de créer des nouvelles liaisons métalliques entre $M^{+2} - MCM-41$.

Pendant la réalisation des expériences, divers obstacles ont été rencontrés, notamment le problème lié à la longueur d'onde pour la matrice 1 ou du nitrate qui contient trois éléments (cuivre, cobalt et plomb), les trois métaux absorbent dans la même zone détectée par UV-Visible (selon un scan réalisé) cela rendre les prélèvements des absorbances de la matrice très compliqués. Pour cela, nous avons pensé de changer la matrice et notre choix est focalisé sur la matrice 2 appelée matrice du sulfate qui contient seulement deux éléments de transition (cuivre et cobalt). Un scan individuel pour chaque élément montre une distinction des longueurs d'onde. Toutes les expériences ont été faites en présence de la matrice 2. La méthode analytique avant d'être validée, elle doit être optimisée, dont plusieurs facteurs sont étudiés : le pH de l'échantillon, la quantité de la force ionique impliquée, le volume ajouté du solvant organique, la quantité du ligand ou de l'adsorbant et à la fin le volume essentiel de l'échantillon.

- ❖ Différents paliers de pH sont étudiés (2, 4, 6, 8) pour trouver les meilleures absorbances. Le pH 6 a prouvé le plus favorable en raison de son équilibre idéal entre la protonation et la déprotonation des sites actifs sur les groupements silanols de MCM-41, ce qui favorise la coordination avec les ions métalliques.
- ❖ Trois différentes concentrations ont été testées de KCl (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M). la meilleure est observée à 0,1 M, et elle est déterminée comme idéale pour le reste des expériences.
- ❖ Le solvant organique était choisit par sa polarité, trois volumes ont été utilisés pour le méthanol (1, 2 et 3) ml. Une millilitre du méthanol est prise comme un volume idéal pour optimisée cette méthode.

- ❖ Pour la quantité de MCM-41, trois masses sont étudiées (40, 80 et 100) mg. 80 mg était nécessaire et encore suffisante pour améliorer le taux d'absorbance.
- ❖ Divers volumes ont été essayés (100, 250 et 500) ml. L'échantillon peut avoir jusqu'au 250 ml du volume pour réaliser cette méthode analytique.

A la fin une méthode analytique est créé pour 0.001M des métaux (cuivre et cobalt), on aura besoin de 80mg de MCM-41, dans un volume de 250ml à pH : 6, avec un ajout de 0.1M de KCl et une millilitre du méthanol. Cette méthode est prête d'être validée et testée sur des échantillons réels.



Références

Références

- [1] : Guerraiche Zouaoui. (2017). Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, sous la direction de Pr. Boudoukha Abderrahmane.
- [2] : Beaudoin, F. (1997). Caractérisation et enlèvement de la contamination métallique à l'endos des pastilles de silicium [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
- [3] : Boumelta, Z., Boubekour, H., & Bouali, Y. (2021). Évaluation de la contamination métallique de certaines sources d'eau potable dans la wilaya de Jijel [Mémoire de Master, Université des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de Biologie Moléculaire et Cellulaire]. Session : Septembre 2021.
- [4] : Chaouay, A., Okhrib, R., Hilali, M., Bazzi, L., Chahid, A., & Khiri, F. (2016). Contribution à l'étude de l'analyse physico-chimique et de la contamination métallique de l'eau de mer du littoral d'Agadir (Sud du Maroc). *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(8), 2748-2759.
- [5] : Abboudi, A., Tabyaoui, H., El Hamichi, F., Benaabidate, L., & Lahrach, A. (2014). Étude de la qualité physico-chimique et contamination métallique des eaux de surface du bassin versant de Guigou, Maroc [Study of the physico-chemical quality and metallic contamination of surface waters in the Guigou watershed, Morocco]. *European Scientific Journal*, 10(23), 84.
- [6] : Smouni, A., Ater, M., Auguy, F., Laplaze, L., El Mzibri, M., Berhada, F., Filali-Maltouf, A., & Doumas, P. (2010). Évaluation de la contamination par les éléments-traces métalliques dans une zone minière du Maroc oriental [Assessment of contamination by trace metal elements in a mining area of eastern Morocco]. *Cahiers Agricultures*, 19.
- [7]: Wu, Y., & Chen, J. (2013). Investigating the effects of point source and nonpoint source pollution on the water quality of the East River (Dongjiang) in South China. *Ecological Indicators*, 32, 294-304.
- [8] [9] [10] : Benghenima, A. (2015). Élimination des métaux lourds par complexation-adsorption en utilisant un ligand organique. Mémoire de Master, Université Abou Bekr

Belkaid - Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement.

[11] [12] : Organisation internationale de normalisation. (2003). ISO 15586 :2003(Fr) - Qualité de l'eau — Détermination des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite. Récupéré de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15586:ed-1:en>

[13] [14]: Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., & Matejka, G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 7(4), 343–365. <https://doi.org/10.7202/705205ar>

[15] : Prasetyo Kuncoro, E. (2005). Contribution à l'étude de la récupération du mercure par couplage complexation-ultrafiltration. Utilisation du chitosane et de la PEI comme macroligands. Thèse de doctorat, École des Mines d'Alès.

[16] : IFREMER. (1986). La Baie de Seine (GRECO-MANCHE) - Université de Caen, 24-26 avril 1985. Actes de Colloques, n. 4, 321-326.

[20] [21] : Delorme, F., Delorme, M.-O., Fraigne, N., & Fraysse, D. (2011, mai). Qualité de l'eau et lutte contre la pollution. Sorbonne Université.

[22] [17] [18] [19] : Nedjar, R. (2016). Dosage des métaux lourds Cd, Cr, Pb dans les rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de Biologie et Écologie végétale.

[23] : Baron, J. (1990). Étude sur les interactions des métaux lourds avec les boues d'épuration et les sols : complexation du Cu et du Cd par les boues et spéciation dans les solutions de sol (Thèse de doctorat).

[24] : Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO*, Volume 7, Numéro 2, septembre.

[25] : (Bresson, C. (1999). Complexation de métaux lourds (Zn, Cd) par des ligands (N, S) à fonction triéthoxysilane : Préparation de pièges moléculaires en vue de la dépollution des eaux. Thèse de doctorat, Université Toulouse 3.

[26] : Benaoumeur, K. (2011). Adsorption des métaux lourds sur support minéral, l'hydroxyapatite. Thèse de doctorat, Université UMMTO.

[27] : Benghenima, A. (2015). Élimination des métaux lourds par complexation-adsorption en utilisant un ligand organique. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement.

[28] : Reichinger, M. (2007). Silicates poreux avec une structure de pores hiérarchique : Synthèse de matériaux micro-/mésoporeux MCM-41 et MCM-48 à partir d'unités de construction zéolithiques du type de structure MFI. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.

[29]: Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Tamis moléculaires mésoporeux ordonnés synthétisés par un mécanisme de gabarit de cristal liquide. *Nature*, 359(6397), 710-712.

[30]: Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., et al. (1992). *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843.

[31]: Huo, Q., Margolese, D., Ciesla, U., Feng, J., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schüth, F., Stucky, G. D. (1994). Nanocristaux mésoporeux ordonnés à structure tridimensionnelle synthétisés par un mécanisme de cristal liquide. *Nature*, 368, 317.

[32]: D Huo, Q., Margolese, D. I., & Stucky, G. D. (1996). Nanocristaux mésoporeux ordonnés synthétisés par un mécanisme de cristal liquide. *Chemistry of Materials*, 8, 1147.

[33] : Tanev, P. T., & Pinnavaia, T. J. (1995). Nouveaux matériaux mésoporeux à base de silice synthétisés par un procédé de cristal liquide. *Science*, 267, 865.

[34]: Bagshaw, S. A., & Pinnavaia, T. J. (1996). Nouveaux matériaux mésoporeux à base de silice synthétisés par un procédé de cristal liquide. *Angewandte Chemie International Edition*, 35, 1102.

[35]: Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nanocristaux mésoporeux ordonnés synthétisés par un mécanisme de cristal liquide. *Science*, 279, 548.

[36,37] : Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2003). Tendances en chimie analytique, 22(7+8), 470-485.

[38,39] : Despas, C. (1998). Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques.

[40] : Titova, T., & Kosheleva, L. (1992). Étude spectroscopique infrarouge de l'interaction entre la silice et la triéthylamine. *Colloids and Surfaces*, 63(1), 97-101..

[41] : Tiffreau, C., Lützenkirchen, J., et al. (1995). Modélisation de l'adsorption du mercure (II) sur les (hydr)oxydes I. Oxyde de fer amorphe et quartz α . *Journal of Colloid and Interface Science*, 172(1), 82-93.

[42, 43] : Walcarius, A., Devoy, J., et al. (1999). Electrochemical recognition of selective mercury adsorption on minerals. *Environmental Science & Technology*, 33(23), 4278-4284.

[44]: Kim, J.-B., & Inui, T. (1996). Synthèse de silicates cristallins mésoporeux incorporant des métaux pour l'oligomérisation du propène. *Catalysis Letters*, 36(3-4), 255-261.

[45]: Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., et al. (1992). Une nouvelle famille de tamis moléculaires mésoporeux préparés avec des gabarits de cristaux liquides. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.

[46]: Lewandowska, A., Monteverdi, S., et al. (2002). MCM-41: Tamis moléculaires mésoporeux supportés au nickel - Propriétés physico-chimiques et activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188(1), 85-95.

[47] : Ocelli, M., Biz, S., et al. (1999). Effets de la substitution isomorphe du Si par Ti et Zr dans les silicates mésoporeux de structure MCM-41. *Applied Catalysis A: General*, 183(2), 231-239.

[48] : Corma, A. (1997). Des matériaux tamis moléculaires microporeux aux mésoporeux et leur utilisation en catalyse. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373-2420.

[49] : Selvaraj, M., Pandurangan, A., et al. (2003). Synthèse, caractérisation et application catalytique de tamis moléculaires mésoporeux MCM-41 contenant du Zn et de l'Al. *Applied Catalysis A: General*, 242(2), 347-364.

[50] : Savidha, R., Pandurangan, A., et al. (2004). Étude comparative de l'activité catalytique de tamis moléculaires Al-MCM-41 contenant du Zn et du Fe dans la butylation du phénol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 211(1), 165-177.

[51] : Carvalho, W. A., Wallau, M., et al. (1999). Fer et cuivre immobilisés sur tamis moléculaires mésoporeux MCM-41 en tant que catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 144(1), 91-99.

[52] : Chaudhari, K., Das, T., et al. (1999). Aluminosilicate mésoporeux de type MCM-41 : son activité catalytique dans l'isomérisation du n-hexane. *Journal of Catalysis*, 186(1), 81-90

[53] : Zhang, Z. L., Zhou, J. L. (2007). Utilisation des colonnes pour l'étude des métaux lourds. *Journal of Chromatography A*, 1154, 205-213..

[54]: Grün, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K. (1999). Microporous and Mesoporous Materials, 27, 207-216.

Résumé :

Dans cette étude, nous avons développé une méthode pour décontaminer les eaux métalliques de surface, visant à améliorer la qualité de l'eau et à atténuer le potentiel écologique. Dans un premier temps, nous avons examiné la présence des métaux lourds dans l'eau à différentes concentrations et nous avons fabriqué de l'eau contaminée en ajoutant des faibles concentrations de ces métaux.

ensuite, l'utilisation de matériaux poreux MCM-41 comme des liaisons de type L a commencé pour complexer ces métaux lourds dans l'eau

La performance de cette méthode de complexation a été examinée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible, ce qui nous a permis de mesurer les concentrations et d'étudier la complexation entre les matériaux poreux MCM 41 et les métaux lourds qui on a déjà créé dans l'eau.

Mots clés : MCM41, décontamination, UV-visible, eau

Abstract:

In this study, we developed a method to decontaminate surface water from heavy metals, aiming to improve water quality and mitigate potential ecological impacts. Initially, we examined the presence of heavy metals in water at various concentrations and created contaminated water by adding low concentrations of these metals.

Next, we began using porous MCM-41 materials as L-type bonds to complex these heavy metals in the water. The performance of this complexation method was examined using a UV-Visible spectrophotometer, which allowed us to measure the concentrations and study the complexation process between the porous MCM-41 materials and the heavy metals added to the water.

Keywords: MCM-41, decontamination, UV-Visible, water