



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

Mémoire pour l'obtention du diplôme

de Magister en Chimie

Spécialité : Élaboration et Valorisation de Matériaux

N° D'ORDRE : M ..... /2012

Présenté par

Melle KASMI Fatima

Intitulé

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA DÉGRADATION ET/OU PIÉGEAGE DE  
POLLUANTS PAR DES SOLIDES POREUX ECHANGÉS

Soutenu le 17/05/2012 devant le jury composé de :

<u>Président</u> :	Mr. KHELIFA Amine	Professeur à l'U.A.I.B de Mostaganem
<u>Examineurs</u> :	Mr. CHOUIAH Abdelkader	Maitre de Conférences A à l'U.A.I.B de Mostaganem
	Mr. FEDDAG Ahmed	Maitre de Conférences A à l'U.A.I.B de Mostaganem
<u>Rapporteur</u> :	Mr. BELHAKEM Ahmed	Maitre de Conférences A à l'U.A.I.B de Mostaganem

2011-2012

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie à l'université de l'I.N.E.S à Mostaganem sous la direction de Monsieur A.BELHAKEM Maître de Conférences à l'université d'Abdelhamid Ibn Badis dont J'exprime mon immense gratitude pour mon avoir accueillis, pour son aide précieux, sa disponibilité, son encouragement et ses conseils durant toute la durée de mon mémoire ;

Que Monsieur A. KHELIFA Professeur à l'université de Mostaganem, soit assuré de ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire ;

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. FEDDAG et Monsieur A. CHOUIAH ; Maîtres de Conférence à l'université d'Abdelhamid Ibn Badis pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail ;

Toute ma reconnaissance à l'équipe SOACHLORE ;

Finalement mes remerciements vont aussi à tous nos professeurs qui ont participé à notre formation, ainsi à toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin pour réaliser ce travail.

# DEDICACE

 À mon père

 À ma mère

 À mes frères et sœur

 À mon beau frère et belles-sœurs

 À mes chers neveux et nièces

 À tous ceux qui me sont chers...

# Résumé

## Etude spectroscopique de la dégradation et/ou piégeage de polluants par des solides poreux échangés

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins dont la taille caractéristique de la porosité est de l'ordre de la taille de nombreuses molécules organiques et inorganiques, ce qui leur confère des propriétés spécifiques en adsorption et catalyse, les solides poreux ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur utilisation potentielle dans divers domaines. De nombreuses recherches se sont alors axées sur l'obtention de ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41.

Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, les matériaux obtenus de la synthèse présentent une bonne surface spécifique et des ouvertures de pores assez importantes donc les MCM-41 synthétisés sont tout à fait en mesure d'être utilisés comme piège pour certains métaux lourds tels que le plomb et le cadmium avec des taux de piégeage probants.

## Abstract

### Spectroscopic study of the degradation and / or trapping pollutants through porous solids exchanged

Zeolites are alumino-silicates materials whose pores have a characteristic size comparable to the size of various organic or inorganic molecules. They have some interesting adsorption and catalytic properties, porous solids have been the subject of many studies regarding their potential uses in various fields. Many researchers have focused then on getting these new compounds, especially the material named MCM-41.

Its synthesis is based on the use of a cationic surfactant, the materials obtained for this synthesis have good surface area and pore openings large enough so the synthesized MCM-41 are quite capable of being used as a trap for some metals such as lead and cadmium levels with evidence of trapping.

## خلاصة

### الدراسة الطيفية لتدهور أو محاصرة الملوثات من خلال المواد الصلبة التي يسهل اختراقها

الزئوليت هي اليمينو-سيليكات مسامية بلورية، و التي ميزة حجم مساميتها هو من حجم العديد من الجزيئات العضوية وغير العضوية التي تتيح لها خصائص معينة في الامتزاز و الحفز، و لقد أثار موضوع المواد الصلبة المسامية هدف العديد من الدراسات بشأن استخداماتها في مختلف المجالات. ركزت العديد من الأبحاث الحصول على هذه المركبات الجديدة و بخاصة مادة اسمها MCM-41 .

ويستند ذلك على تركيب و استخدام للتوتر السطحي الموجب، المواد المتحصل عليها من التوليفات تعبر عن مساحة سطح جيدة و فتحات مسام كبيرة، إذن ال MCM-41 فيها جيدا بالنسبة لبعض المعادن الثقيلة مثل الرصاص و الكاديوم بمعدلات مقنعة.

# Table Des Matières

<i>Table des matières</i> .....	i
<i>Liste des figures</i> .....	iv
<i>Liste des tableaux</i> .....	v
<i>Résumé</i>	
<i>Introduction</i> .....	01
<i>Chapitre I : Les Zéolithes</i>	
I.1. Introduction.....	05
I.2. Historique.....	06
I.3. Présentation des zéolithes .....	07
I.3.1. Composition chimique .....	07
I.3.2. Structure .....	07
I.4. Nomenclature et classification .....	08
I.4.1. Nomenclature .....	08
I.4.2. Classification .....	08
I.5. Type de zéolites.....	11
I.5.1. Zéolites naturelles .....	11
I.5.2. Zéolites synthétiques.....	12
I.6. Propriétés et applications des zéolithes .....	13
I.7. Synthèse des zéolithes.....	16
I.7.1. Principe .....	16
I.7.2. Mécanismes de formation.....	17
<i>Chapitre II : Solides mésoporeux/ MCM-41</i>	
II. Solides mésoporeux.....	21
II.1. Qu'est ce qu'un mésopore.....	21
II.2. Généralités sur les solides poreux .....	22
II.3. Les solides en couches à piliers .....	23
II.4. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges.....	24
II.4.1. La famille M41S.....	25
II.4.2. La phase MCM-41.....	25
II.4.2.1. Description de structure.....	25
II.4.2.2. Méthodes et mécanismes de synthèse de la silice MCM-41 .....	26
II.4.2.2.1 Principes de la synthèse.....	26
II.4.2.2.2. L'agent précurseur .....	27
II.4.2.2.3. Proposition de mécanisme par Beck <i>et al.</i> .....	29
II.4.2.2.4. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes.....	31
II.4.2.2.4.1. La nature des réactifs et la composition du mélange.....	31
II.4.2.2.4.2. L'influence du pH (le rôle du minéralisateur).....	33
II.4.2.2.4.3. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	33
II.4.2.2.4.4. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes .....	34

# Table Des Matières

II.4.2.2.4.5. La durée de synthèse.....	35
II.4.2.3. Caractérisation.....	35
II.4.2.3.1. Diffraction des rayons X .....	35
II.4.2.3.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> (BET) .....	36
II.4.2.3.2.1. Echantillon MCM-41b.....	37
II.4.2.3.2.2. Echantillon MCM-41r.....	38
II.4.2.3.3. Microscopie électronique à balayage .....	40
II.4.2.4. Application de la zéolite MCM-41.....	41

## Chapitre III : Adsorption et échange ionique

III. L'adsorption et l'échange ionique .....	44
III.1. L'adsorption.....	44
III.1.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	44
III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	44
III.2. Isothermes d'adsorption .....	45
III.3. Adsorption de COV .....	46
III.2. l'échange ionique dans les zéolithes.....	47
III.2.1. Échange ionique par voie aqueuse .....	47
III.2.1.1. Généralité .....	47
III.2.1.2. L'échange ionique dans les zéolithes.....	48
III.2.1.3. Aspect thermodynamique de l'échange ionique.....	50
III.2.1.3.1. La réaction de l'échange ionique.....	50
III.2.1.3.2. Isotherme de l'échange cationique.....	50
III.2.1.3.2.1. Définition.....	50
III.2.1.3.2.2. Détermination de l'isotherme d'échange.....	50
III.2.1.3.2.3. Classification des isothermes d'échange.....	51
III.2.1.4. Aspect cinétique de l'échange cationique.....	53
III.2.1.4.1. Aspect théorique.....	53
III.2.1.4.2. Les étapes de la cinétique d'échange.....	53
III.2.2. Échange ionique par voie sèche.....	54

## Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction.....	57
I. Synthèse des zéotypes et Caractérisations.....	59
I.1. Matériaux MCM41 .....	59
I.1.1. Les sources de réactifs .....	59
I.1.2. Mise en œuvre de la synthèse .....	59
I.1.3. Mode opératoire.....	60
I.1.3.1. Définition et rôle du tensioactif .....	62
I.2. Technique de caractérisation des MCM-41.....	64
I.2.1. Microscopie optique et microscopie à balayage.....	64

# Table Des Matières

I.2.2. Diffraction des rayons X .....	64
II. Les polluants .....	66
II.1. Introduction .....	66
II.2. Les métaux lourds dans les déchets.....	66
II.2.1. la présence de métaux lourds dans les déchets.....	66
II.2.1.1. Les déchets industriels.....	66
II.2.1.2. Les déchets ménagers.....	67
II.2.2. le traitement des métaux lourds dans les déchets.....	68
II.2.2.1. L'incinération.....	68
II.2.2.2. La thermolyse.....	70
II.2.2.3. Difficultés des traitements thermiques.....	71
II.3. Le plomb.....	72
II.4. Le cadmium.....	73
III. Piégeage des métaux Plomb et Cadmium par des MCM-41 fonctionnalisés .....	73
III.1. Caractérisation.....	74
III.1.1. Diffraction des rayons X .....	74
III.1.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> (BET) .....	75
II.1.3. Échantillon MCM-41.....	76
II.1.4. Microscopie électronique à balayage.....	77
II.1.5. Élimination des métaux lourds plomb et cadmium .....	78
II.1.5.1. Épuration des polluants en bout de chaîne .....	78
II.1.5.1.1. Méthodes de dosage .....	78
II.1.5.1.1.1. Préparation des solutions de plomb et de cadmium.....	78
II.1.5.1.1.2. Description des essais d'adsorption.....	79
II.1.5.2. Effet du pH .....	79
II.1.5.3. Effet de la masse .....	81
II.1.5.4. Effet du temps de contact.....	82
<i>Conclusion</i> .....	84
<i>Références Bibliographiques</i> .....	85

## Liste des figures

Figures	Page
Figure I.1. Cristaux de zéolithe.....	05
Figure I.2. Deux zéolithes naturelles.....	06
Figure I.3. Tétraèdre $TO_4$ (soit T, Si ou Al).....	07
Figure I.4. Différents types de canaux de zéolithes .....	08
Figure I.5. Différents types des zéolites naturelles .....	11
Figure I.6. Différents types des zéolites naturelles .....	12
Figure I.7. Domaines d'application des zéolithes .....	13
Figure I.8. Sélectivité vis-à-vis des réactifs : craquage du n-heptane .....	14
Figure I.9. Mécanismes de formation des zéolithes .....	18
Figure I.10. Définition des micro-, méso- et macropores .....	23
Figure I.11. Porosité des solides en couches à piliers .....	24
Figure I.12. Les trois phases principales formées à partir du $C_{16}TMA$ .....	25
Figure I.13. Évolution de l'organisation des molécules de surfactant selon leur concentration.....	27
Figure I.14. Modèle schématique du mécanisme de formation de MCM-41.....	29
Figure I.15. Schéma de silice mésoporeuse désordonnée .....	30
Figure I.16. Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agitée soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité.....	34
Figure I.17. Diagramme de poudre.....	35
Figure I.18. Isothermes de sorption de $N_2$ .....	36
figure I.18.a. Isothermes de sorption de $N_2$ et distributions des pores d'après la méthode DFT (b) pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% obtenus à $77^\circ K$ .....	38
Figure I.19. Clichés MEB représentatifs des échantillons MCM41.....	40
Figure I.20. Isotherme d'adsorption .....	45
Figure I.21. Classification des isothermes.....	52
Figure II.1. Schéma du procédé de synthèse de la zéolithe MCM-41.....	61
Figure II.2. Évolution de la structure d'une solution eau-tensioactif .....	62
Figure II.3. Diffractogramme de rayons X de la phase MCM-41 et une représentation schématique de la structure suivant [001].....	65
Figure II.4. Diffractogrammes de l'échantillon MCM-41.....	74
Figure II.5. Isothermes de sorption de $N_2$ .....	75
Figure II.6. Distribution Moyenne des Pores .....	77
Figure II.7. Microscopie électronique à balayage.....	78
Figure II.8. Procédé d'élimination batch (laboratoire).....	79
Figure II.9. Évolution des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction du pH.....	80
Figure II.10. Évolution des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction de la masse .....	81
Figure II.11. Évolution des rendements de piégeage du Plomb en fonction du temps de contact.....	82
Figure II.12. Évolution des rendements de piégeage du Cadmium en fonction du temps de contact.....	83

## Liste des Tableaux

Tableaux	Page
Tableau I.1. Classification des zéolithes selon le modèle S.B.U .....	10
Tableau I.2. Forme de la phase micellaire en fonction de la concentration en CTAB.....	27
Tableau I.3. Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes .....	32
Tableau I.4. Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM 41r.....	38
Tableau I.5. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique .....	49
Tableau II.1. Les principaux réactifs utilisés.....	60
Tableau II.2. Différentes configurations de C <sub>16</sub> TMABr dans l'eau, en fonction de la concentration en tensioactif, à 25 °C.....	63
Tableau II.3. La répartition physico chimique par élément .....	67
Tableau II.4. Composition physico chimique des ordures ménagères .....	68
Tableau II.5. Répartition des métaux lourds dans une UIOM .....	69
Tableau II.6. Émissions atmosphériques totales de métaux lourds (Algérie 2008).....	70
Tableau II.7. Catégories de mâchefers en fonction de leur potentiel polluant.....	71
Tableau II.8. Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41.....	76
Tableau II.9. Taux des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction du pH.....	80
Tableau II.10. Taux des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction de la masse.....	81
Tableau II.11. Taux des rendements de piégeage du Plomb en fonction du temps de contact.....	82
Tableau II.12. Taux des rendements de piégeage du cadmium en fonction du temps de contact.....	83

# Introduction et Objectif

**L**es solides poreux ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur utilisation potentielle dans divers domaines, et certaines d'entre elles ont d'ailleurs trouvé des débouchés industriels. Leurs applications restent néanmoins limitées par leur taille de pores qui ne dépassent pas les 13 Å.

En effet, il pourrait être nettement accru dans des domaines tels la catalyse avec sélectivité de forme, la sorption de grosses molécules organiques ou la chromatographie séparative, si la taille de la porosité de telles structures augmentait.

La découverte des premiers solides mésoporeux organisés, par les chercheurs de la société Mobil Oil (Kresge et coll., 1992) a bouleversé le monde des matériaux poreux. De nombreuses recherches se sont alors axées sur l'obtention de ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Matter). Ce dernier est constitué par une « charpente » à base de silice et présente un arrangement hexagonal et quasi régulier de mésopores cylindriques (15 - 100 Å). En plus d'une distribution en taille de pores attractive, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption élevées et une remarquable stabilité à la fois thermique et hydrothermique. Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice ou de silice-alumine. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées.

Le premier objectif de ce travail de mémoire a donc été de reproduire ce type de synthèse, en faisant varier quelques paramètres comme le taux d'agent structurant, la composition en eau et la synthèse de silices mésoporeuses organisées à température ambiante.

Dans le premier chapitre, après quelques généralités sur les solides poreux, nous

nous intéresserons plus particulièrement à la phase MCM-41, en précisant notamment les différents mécanismes proposés pour sa formation, ses diverses caractéristiques, ainsi que certaines de ses applications possibles. Les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail seront présentées dans le second chapitre.

Afin de pouvoir mettre en exergue l'intérêt de la synthèse avec une fonctionnalisation à posteriori de nos matériaux, nous nous sommes intéressés à l'application de nos matériaux dans la dépollution de certains sites qui consiste dans le piégeage et/ou l'élimination des métaux lourds qui sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic (**mort instantanée**), le chrome (**Cancers, troubles dermatologiques, anémie**), le plomb et la Cadmium (**troubles du système nerveux, affection du foie et des reins**) et le mercure (**Troubles du système nerveux, mémoire, fonctions sensorielles de coordination**). Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. La part la plus importante de pollution industrielle apportée par cette activité est celle par les métaux (**36 %**).

L'activité humaine, qu'elle soit agricole ou industrielle, engendre des rejets, et en particulier des métaux lourds qui, dissous en milieux aqueux, peuvent être mortels pour l'homme ou provoquer des lésions capables d'engendrer des affections dégénératives chroniques, invalidantes même à faibles doses.

Le procédé proposé dans ce mémoire en l'occurrence l'utilisation à cette fin, d'un matériau type mésoporeux synthétisé dans notre laboratoire et fonctionnalisé, s'inscrit parfaitement dans le cadre de ces nouvelles technologies qui permettent d'affiner le traitement de ces polluants et d'essayer de se rapprocher du seuil zéro quant à la pollution par les rejets de métaux lourds.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, les études porteront d'une part sur la méthode choisie (**Batch**) dans la piégeage/élimination des métaux Plomb et Cadmium

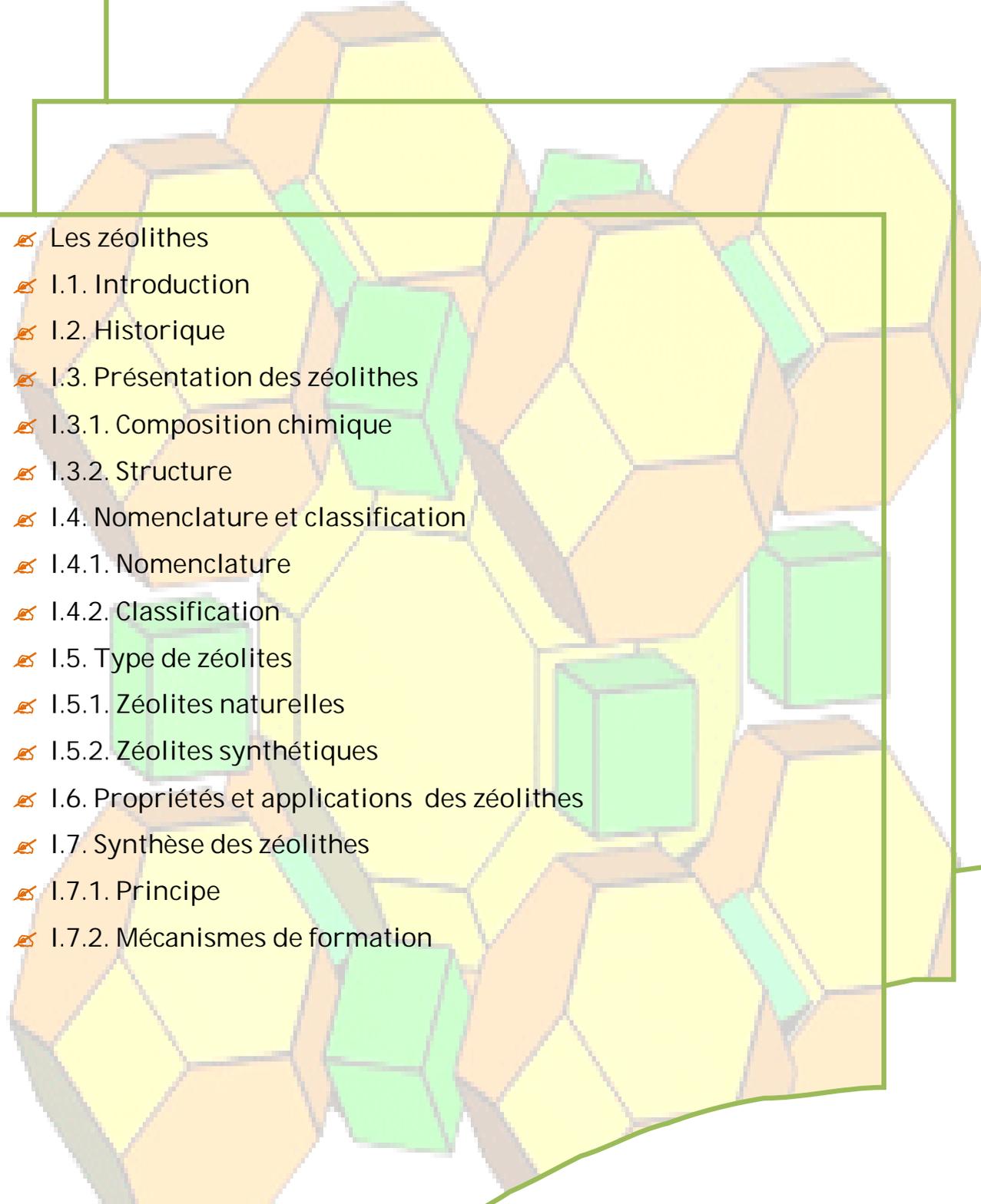
et d'autre part sur l'application des solides mésoporeux fonctionnalisés et l'influence des paramètres pH, masse de l'adsorbant et temps de séjour sur la capture de ces métaux lourds.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble du travail.

# CHAPITRE

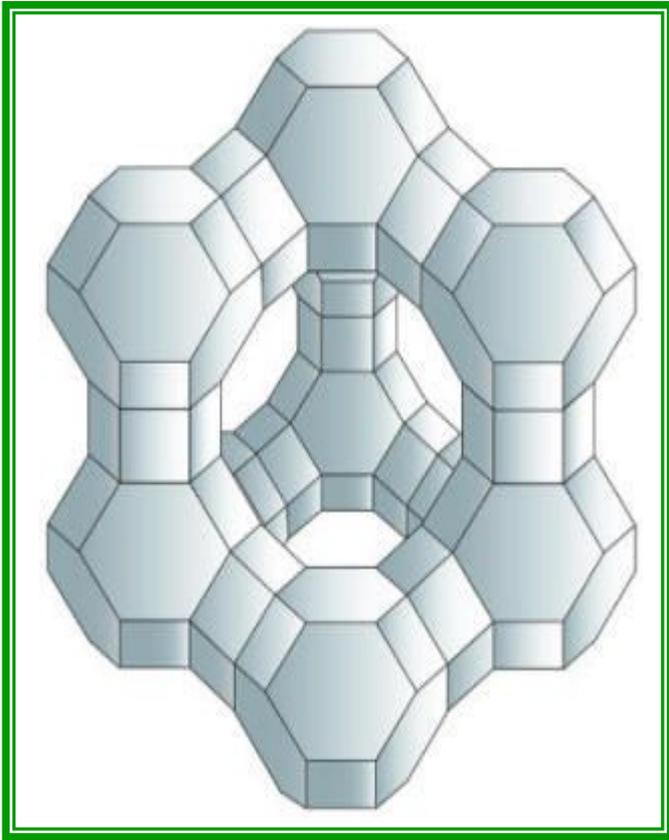
## LES ZEOLITHES

# I

- 
- ✎ Les zéolithes
  - ✎ I.1. Introduction
  - ✎ I.2. Historique
  - ✎ I.3. Présentation des zéolithes
    - ✎ I.3.1. Composition chimique
    - ✎ I.3.2. Structure
  - ✎ I.4. Nomenclature et classification
    - ✎ I.4.1. Nomenclature
    - ✎ I.4.2. Classification
  - ✎ I.5. Type de zéolites
    - ✎ I.5.1. Zéolites naturelles
    - ✎ I.5.2. Zéolites synthétiques
  - ✎ I.6. Propriétés et applications des zéolithes
  - ✎ I.7. Synthèse des zéolithes
    - ✎ I.7.1. Principe
    - ✎ I.7.2. Mécanismes de formation

## I. Les zéolithes :

### I.1. Introduction :



*Figure I.1:* La puissance du néant: en cristaux de zéolithe, comme celui de cette illustration, les pores entre l'aluminium, de silicium et des atomes d'oxygène sont aussi importants que la structure du cristal lui-même <sup>(1)</sup>.

Faites chauffer un verre d'eau et vous verrez augmenter la vapeur tôt ou tard comme elle vient à ébullition. Vous n'avez certainement pas s'attendre à la même chose se produire si vous chauffez une rock-sauf si c'est un type particulier de roche appelée une zéolithe, qui emprisonne l'eau à l'intérieur. Retour en 1756, géologue suédois Axel Cronstedt (1722-1765)-plus connu comme le découvreur du nickel a inventé le nom "zéolithe" car il signifie littéralement «pierre bouillante», aujourd'hui, le terme renvoie à plus de 200 minéraux différents qui ont tous sortes d'usages intéressants, des adoucisseurs d'eau et litière pour chat à la nourriture des animaux et des catalyseurs industriels. Quelles sont les zéolites et comment fonctionnent-ils? Prenons un examen plus attentif!

<sup>(1)</sup> Par courtoisie de NASA Marshall Space Flight Center (NASA-MSFC).

## I.2. Historique :

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt <sup>(2)</sup> dans des roches basaltiques, et issues d'un processus de synthèse hydrothermale, les zéolithes sont des composés minéraux basés sur une charpente alumino-silicatée <sup>(3)</sup>. Le terme zéolithe vient du grec zeo et lithos, qui signifient littéralement bouillir et pierre.



La Scolecite

La Stilbite

- Figure I.2. Deux zéolithes naturelles <sup>(4)</sup> -

Les zéolithes sont restées cantonnées près de 200 ans dans des musées minéralogiques à cause de leur beauté (Figure I.2). La possibilité de les synthétiser avec des structures, tailles et polarités contrôlées a permis de les utiliser ensuite dans diverses applications allant de la séparation de gaz à des procédés catalytiques. Les recherches dédiées à la synthèse des zéolithes demeurent extrêmement foisonnantes, tel qu'en témoigne le nombre de zéolithes synthétiques par rapport à celui des zéolithes naturelles, respectivement 130 contre 40.

<sup>(2)</sup> Cronstedt A.F., Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh., 17, 120 (1756)

<sup>(3)</sup> Encyclopedia Universalis

<sup>(4)</sup> <http://www.curragh-web.com>

### I.3. Présentation des zéolithes :

Les zéolithes sont des solides microporeux caractérisés par la présence de canaux et/ou cavités (trou) qui communiquent avec l'extérieure.

#### I.3.1. Composition chimique :

La composition des différentes zéolites est proche de celle des argiles. La formule chimique, très variable, des zéolithes naturelles respecte le squelette suivant :

$M_{x1} [Al_{x1} Si_{x2} O_{x3}]_x x_4 H_2O$ , où  $x_1$  à  $x_4$  sont des entiers positifs ou nuls.  $M = Na, Li, K, Ca, etc.$

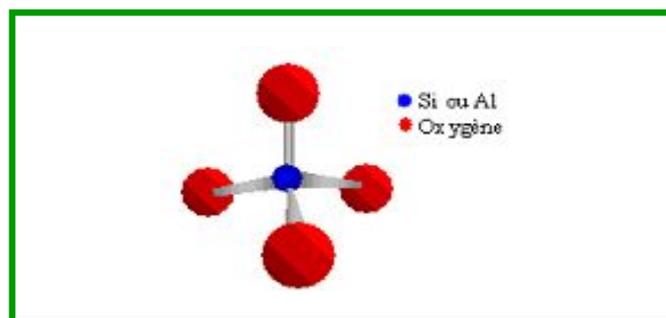
Par exemple, la natrolite a pour formule  $Na_2 [Si_3Al_2O_{10}]_2 \cdot 2H_2O$  et l'heulandite  $(Ca,Na_2)_2[Si_7Al_2O_{18}] \cdot 6H_2O$ .

Les éléments entre crochets constituent la charpente de la zéolithe (le squelette zéolithique), les autres éléments sont l'eau et les cations de compensation <sup>(5)</sup>.

#### I.3.2. Structure :

Dans tous les cas  $M$  représente un cation échangeable, soit métallique, alcalin ; alcalino-terreux ; métal de transition ou proton. Le cation  $M$  est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente.

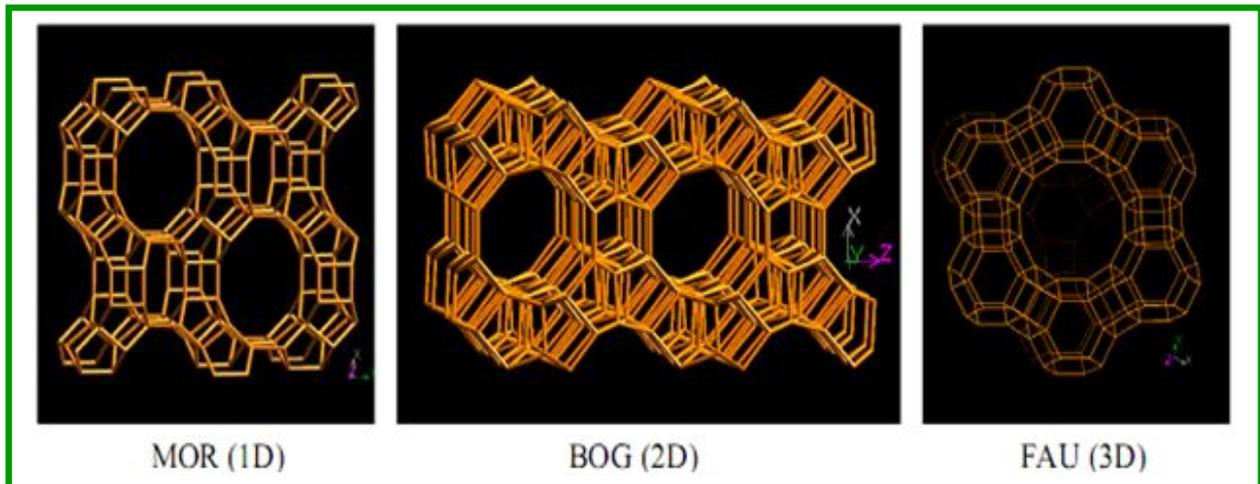
Quant aux espèces  $AlO_2^-$  et  $SiO_2$ , elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  (Figure I.3).



- Figure I.3. Tétraèdre  $TO_4$  (soit T, Si ou Al) -

C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces tétraèdres qu'est construite la charpente aluminosilicate et que dépende la taille d'ouverture des pores ainsi que celles des canaux et des cavités de dimensions moléculaires des zéolithes <sup>(5)</sup>.

<sup>(5)</sup> Meier W.M., Olson D.H., *Atlas of zeolite structure types*, 3rd Revised Edition, Butterworth-Heinemann (1992)



- Figure I.4. Différents types de canaux de zéolithes -

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1, 2 ou 3 dimensions (Figure I.4.), mais aussi le rapport silicium/aluminium de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés.

#### I.4. Nomenclature et classification :

##### I.4.1. Nomenclature :

Les chercheurs qui ont synthétisé les zéolithes pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolithes synthétisées. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « *Union Carbide division Linde* » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X et Y). Le chiffre correspond parfois à la fois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (3 Å pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13 Å pour la 13X).

La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'*IZA (International Zeolite Association)*. Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : LTA (Lind type A) ; MOR (Mordénite) ; FAU (Faujasite) ; GME (Gmelinite) ; BOG (Boggsite). De ce fait, un seul type structural LTA désigne les zéolithes, 4A, ZK4, alpha, Na-A et de leurs isomorphe SAPO-42, GaPO-LTA, ZnPO4-LTA, etc.

##### I.4.2. Classification :

Les zéolithes sont constituées d'une chaîne de tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ) et ( $\text{SiO}_4$ ).

L'arrangement de ces tétraèdres s'opère selon trois modes distincts:

- Suivant des chaînes infinies donnant à la zéolithe une structure fibreuse: cas de la mordénite.
- Suivant des couches conduisant à des zéolithes lamellaires: cas de la chabasite.
- Suivant un réseau tridimensionnel où les cavités sont reliées entre elles par des canaux: cas des zéolithes X, Y, etc.

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres  $AlO_4$  et  $SiO_4$ , diffère d'une zéolithe à une autre. Ceci conduit MEILLER <sup>(6)</sup> et BRECK <sup>(7)</sup> à proposer une classification en sept groupes (Tableau I.1). Chaque groupe se singularise par une unité structurale caractéristique appelée SBU « *Secondary Building Unit* ». Par la suite, l'unité octogonale (S8R) fut ajoutée. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T) <sup>(8)</sup>.

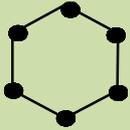
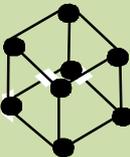
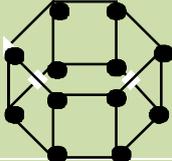
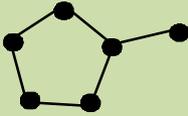
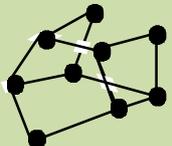
---

<sup>(6)</sup> W-M. Meier, *Molecular Sieves*, Soc.of chem.Ind, Londres, 1968, 10.

<sup>(7)</sup> D-W. Breck, *Molecular Sieves Zéolite*, Adv. chem. ser, 10, Amer. Chem. soc, Washington.DC, 1, 1971.[19] : CH. Baerlocher, W-M. Meier, D-H. Olson, "*Atlas of Zeolite Framework Types*" 5th revised edition, Elsevier, 2001.

<sup>(8)</sup> CH. Baerlocher, W-M. Meier, D-H. Olson, "*Atlas of Zeolite Framework Types*" 5th revised edition, Elsevier, 2001.

Tableau. I.1. Classification des zéolithes selon le modèle S.B.U.

USB	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S4R	4	1	Phillipsite
	S6R	6	2	Erionite
	D4R	8	3	Na-A
	D6R	12	4	Faujasite
	T <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 4 - 1	5	5	Natrolite
	T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 5 - 1	6	6	Mordénite
	T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> 4 - 4 - 1	9	7	Clinoptilolite

## I.5. Type de zéolites :

### I.5.1. Zéolites naturelles :

Il y a des millions d'années, des gisements de zéolites se sont formés quand les volcans ont éclaté et d'énormes quantités de cendre aluminosilicates des alcalins et alcalino-terreux se sont formés.

Une partie de la cendre est tombée dans des lacs, La réaction chimique de la cendre et de l'eau salée volcanique a eu comme conséquence la formation des zéolites normales (naturelles).

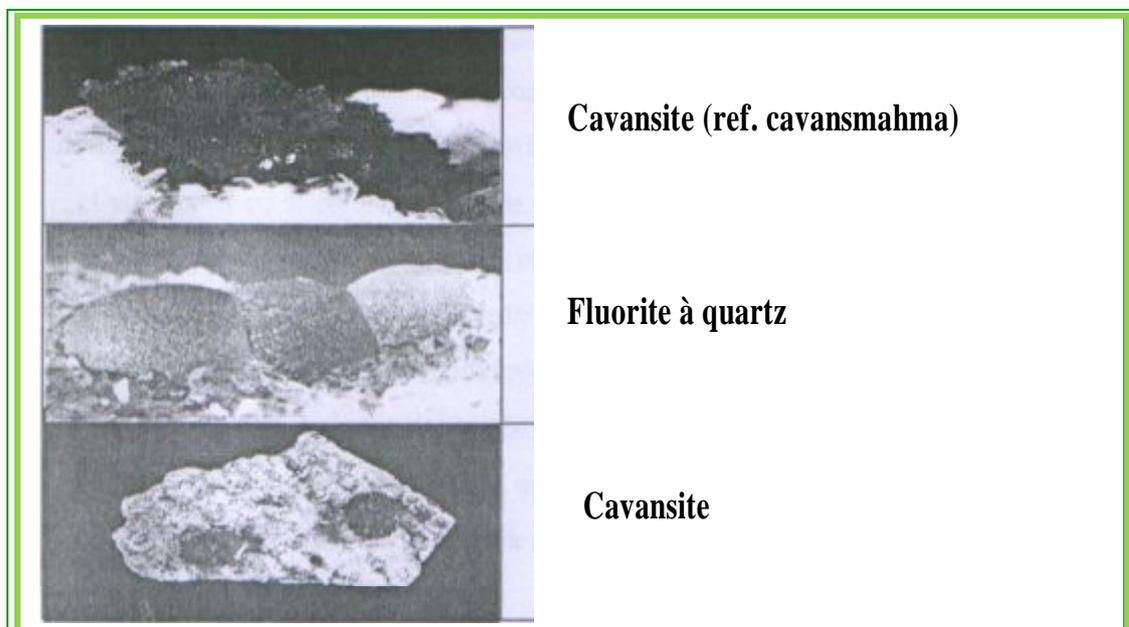
Parmi les zéolites naturelles, on peut citer les plus usuelles, telles que :

L'analcime, la chabazite, l'heulandite, la natrolite, la phillipsite, la clinoptilolite et la stilbite.

Ces zéolites naturelles sont rarement pures et sont contaminées à des degrés variés par d'autres minéraux métalliques d'autres zéolites. Pour cette raison, elles sont exclues des domaines d'applications commerciales importantes où la pureté et l'uniformité sont des critères essentiels.

Bien que les propriétés remarquables des zéolites aient été reconnues très tôt, les difficultés de leur exploitation n'ont pas permis leur développement à grande échelle.

L'illustration suivante montre schématiquement les différents types des zéolites naturelles:



- Figure I.5. Différents types des zéolites naturelles -

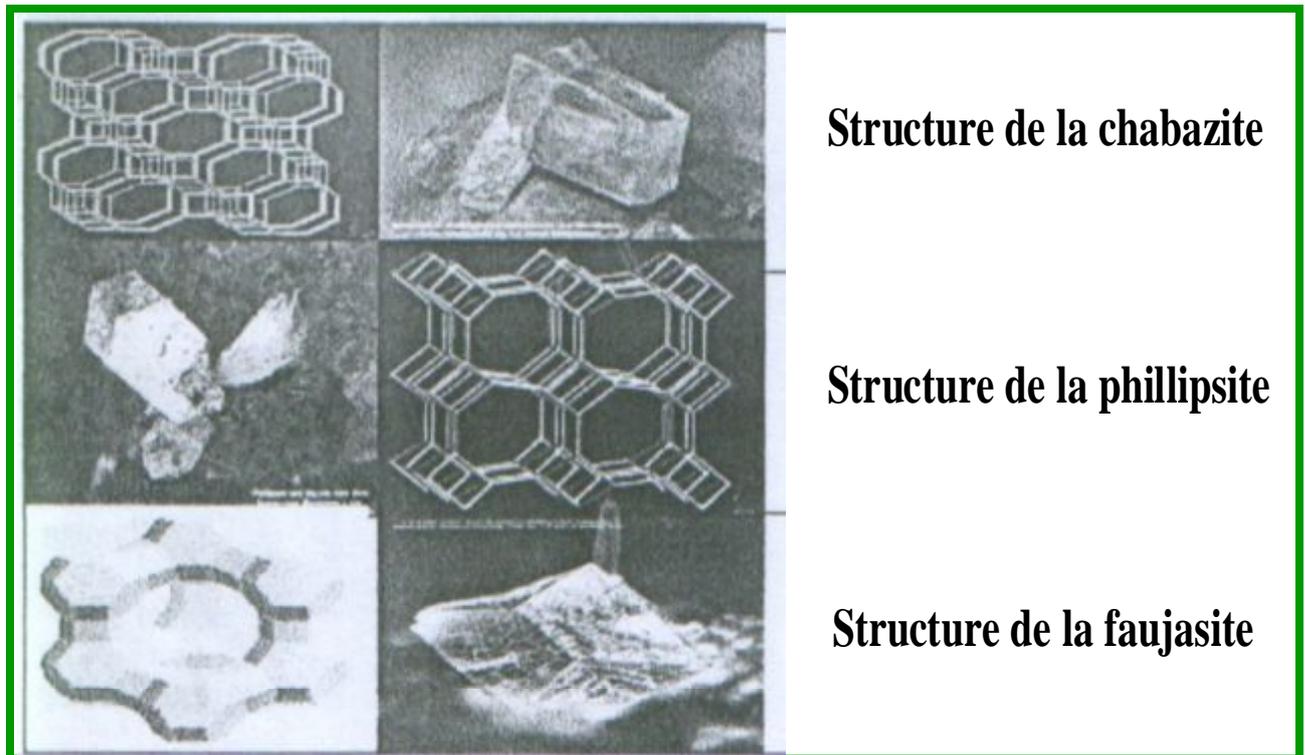
De plus, les zéolites les plus répandues telles que la phillipsite ou l'analcime, présentent moins d'application industrielle que celle de type faujasite par exemple qu'on ne trouve qu'en faible quantité mélangée à d'autres minéraux.

## I.5.2. Zéolites synthétiques :

Elles comprennent des zéolites naturelles et aussi des zéolites nouvelles qui n'ont pas d'équivalent naturel. La plupart des zéolites utilisées aujourd'hui sont fabriqués absolument synthétiquement, soit zéolites naturelles modifiées, soit la dimension de pore peut être ajustée très finement par l'échange de cations.

Une grande partie de recherche est axée sur l'examen de la formation de tamis moléculaire avec des propriétés nouvelles, des résultats de ses travaux permettront aux spécialistes en science des matériaux de concevoir et de construire de nouveaux matériaux qui serviront mieux les industries pétrolières et pétrochimiques comme catalyseur <sup>(9)</sup>.

L'illustration suivante montre schématiquement les différents types des zéolites synthétiques:



- Figure I.6. Différents types des zéolites naturelles -

<sup>(9)</sup> B. Lebeau, Généralités Sur Les Matériaux Poreux, Intéret, Mise En Oeuvre Et Applications-2008. Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) UMR- CNRS 7016, UHA ENSCMU Mulhouse.

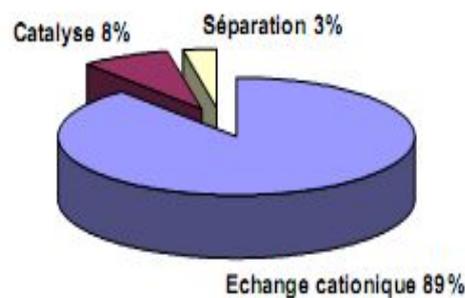
## I.6. Propriétés et applications des zéolithes :

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ) (10).

Les particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1, 2 ou 3 dimensions (Figure I.4.), mais aussi le rapport silicium/aluminium de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés.

Ces propriétés induisent un certain nombre d'applications qui sont en général séparées en 3 grandes catégories (Figure I.7.).

La première est l'échange cationique et est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. Les zéolithes sont employées dans les lessives comme adoucissant en substituant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par un ion  $\text{Na}^+$ . C'est d'ailleurs leur principale application (11). La taille optimale des cristaux des zéolithes pour cette application est de l'ordre de 3 à 4  $\mu\text{m}$ .



*Echange cationique* (purification de l'eau, adoucissement de l'eau, etc) ;

*Catalyse* (craquage catalytique « transformation d'hydrocarbures », etc) ;

*Séparations* (séparation précise et spécifique des gaz, exemple : « Elimination de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  des gisements de gaz naturel », etc).

- Figure I.7. Domaines d'application des zéolithes -

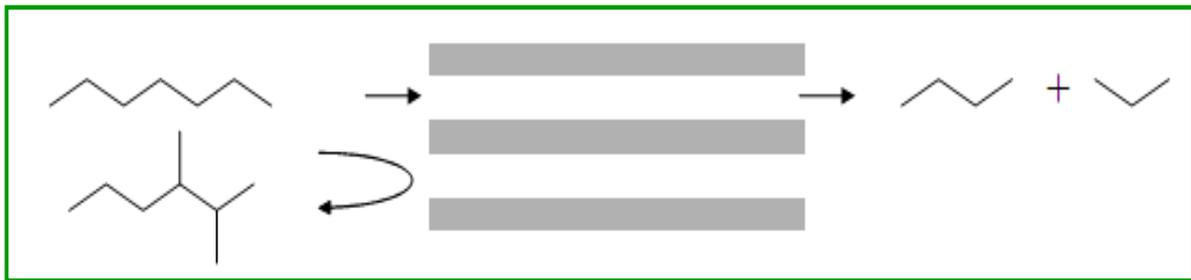
(10) CHELISHCHEV N. F., "Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525.

(11) Rock S.L. « Zeolite market », 9eme G.F.Z, mars 1993

Vient ensuite l'adsorption dont la première utilisation dans le séchage de gaz réfrigérants et de gaz naturels remonte à 1955. Elle fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités.

Cette sélectivité de forme et/ou de taille de la part des zéolithes est également utilisée lors des processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures. La taille adéquate des cristaux est d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des cavités et des pores, c'est-à-dire en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse. De plus, il a été montré que pour une même zéolithe, en l'occurrence la zéolithe A, l'échange du cation de compensation sodium, par un cation potassium ou par un cation calcium permet de passer d'une taille de canaux de 4 Å à 3 Å à 5 Å<sup>(12)</sup>.



- Figure I.8. Sélectivité vis-à-vis des réactifs : craquage du n-heptane -

Cependant, l'application la plus intéressante et aussi celle à plus haute valeur ajoutée des zéolithes, est sans aucun doute la catalyse hétérogène. Dans ce cas, deux caractéristiques de la zéolithe sont mises à contribution. Premièrement, les propriétés chimiques qu'il est possible de faire varier en jouant sur les quantités et la nature des éléments de départ. Ainsi la substitution du silicium par de l'aluminium ou du bore permet d'atteindre une large échelle d'acidité. Des propriétés d'oxydo-réduction peuvent également être obtenues en remplaçant le silicium par du titane ou du vanadium<sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup>. Deuxièmement, les contraintes de forme et/ou de taille des zéolithes impliquent soit une sélectivité vis-à-vis des réactifs, soit vis-à-vis des produits (Figure I.8).

<sup>(12)</sup> McBain J.W. « The sorption of gases and vapors by solids », Rutledge and sons, London 1932

<sup>(13)</sup> Bellusi G., Guonomo F., Esposito A., Clerici M.G., Romano U., Notari B., US Patent 4701428 (1987)

<sup>(14)</sup> Haggin J., Unique Molecular Sieve May Rival Zeolites, *Chem. Eng. News.*, Dec : 13-14 (1991)

Dans ce premier cas, seules les molécules de petite taille peuvent avoir accès aux sites actifs <sup>(15)</sup>.

Depuis quelques années, les zéolithes ont eu un intérêt particulier dans le domaine de l'échange ionique. La substitution des tripolyphosphates de sodium dans les détergents par des zéolithes synthétiques de type A, capables de fixer les  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , constitue un pas gigantesque dans la protection de l'environnement <sup>(16)</sup>. La propriété d'échange est également exploitée, et d'une manière très significative, dans la décontamination nucléaire. Effet, lors de la catastrophe de Tchernobyl, plusieurs milliers de tonnes de tufs riches en zéolithes naturelles ont été déversés sur les lieux de l'accident pour le piégeage des ions radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ ).

Des travaux de recherche très intenses sont actuellement menés à travers le monde pour étudier le phénomène de piégeage et d'encapsulation des ions radioactifs dans les zéolithes naturelles et synthétiques. En dehors de ces applications majeures et grâce à leurs propriétés d'échange ionique, les zéolithes trouvent également bien d'autres applications telles que le domaine d'agriculture, de médecine et d'agroalimentaire.

Dans l'agriculture, la clinoptilolite (zéolithe naturelle) est employée pour la fertilisation des sols, car elle fournit une source du potassium (engrais) lentement libéré. Si elle est préalablement dopée avec de l'ammonium, la zéolithe permet aussi une libération contrôlée d'azote. Les récentes études Cubaines dans le domaine suggèrent que certaines cultures peuvent être cultivées sur des sols composés de zéolithe (ou d'un mélange zéolithe-terre) dans lesquels la zéolithe a été préalablement dopée ou enduite d'engrais et de micronutriments.

D'usage médical, Les systèmes de génération d'oxygène basés sur l'utilisation de zéolithe sont largement répandus pour produire de l'oxygène de qualité médicale. La zéolithe est utilisée comme tamis moléculaire qui extrait l'oxygène à partir de l'air, dans un processus qui absorbe l'azote atmosphérique.

Leur utilisation également est possible aussi pour l'amélioration de la coagulation des saignements graves. On retrouve des produits utilisant cette technologie sous le nom de *QuikClot* ou *Hemosorb*.

---

<sup>(15)</sup> Maxwell I.E., Stork W.H.J., in « Introduction to zeolite science and practice », van Bukkum H., Flanigen E.M.Jansen J.C. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 571-630 (1991)

<sup>(16)</sup> Saved by 'sand' poured into the wonds – health – 16 Martch 2006 – New Scientist (<http://www.newscientist.com/article.ns?id=mg18925435.800>)

Le fabricant affirme que le matériel granulé biologiquement inerte peut être versé directement sur la blessure pour arrêter le saignement intense presque instantanément <sup>(17)</sup>.

## I.7. Synthèse des zéolithes :

### I.7.1. Principe :

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953 <sup>(18)</sup>. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther-couronnes <sup>(19) (20)</sup>, mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisant (F- ou OH-) pendant la synthèse des zéolithes <sup>(21)</sup>.

---

<sup>(17)</sup> S. Hui K, C-Y-H. CHAO, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, *J. Hazard, Mat, B* 137, 2006, 401-409.

<sup>(18)</sup> Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244 (1953)

<sup>(19)</sup> Lok B.M., Cannan T.R., Messina C.A., *Zeolites*, 3, 282-291 (1983)

<sup>(20)</sup> Lobo R.F., Zones S.I., Davis M.E., *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 21, 47-78 (1995)

<sup>(21)</sup> Szostak R., « Molecular Sieves », 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London (1998) Guth J.L., Kessler H., Wey R., in « New developments in zeolites science and technology, Murakami Y., Ijima A., Ward J.W. (Eds.), Proc 7th Intl Zeolite Conference », Kodansha, Tokyo, 121-128 (1986)

### I.7.2. Mécanismes de formation :

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation. Cependant, ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses (Figure I.9) <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup>.

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisant, comme les ions hydroxyde ou fluorure.

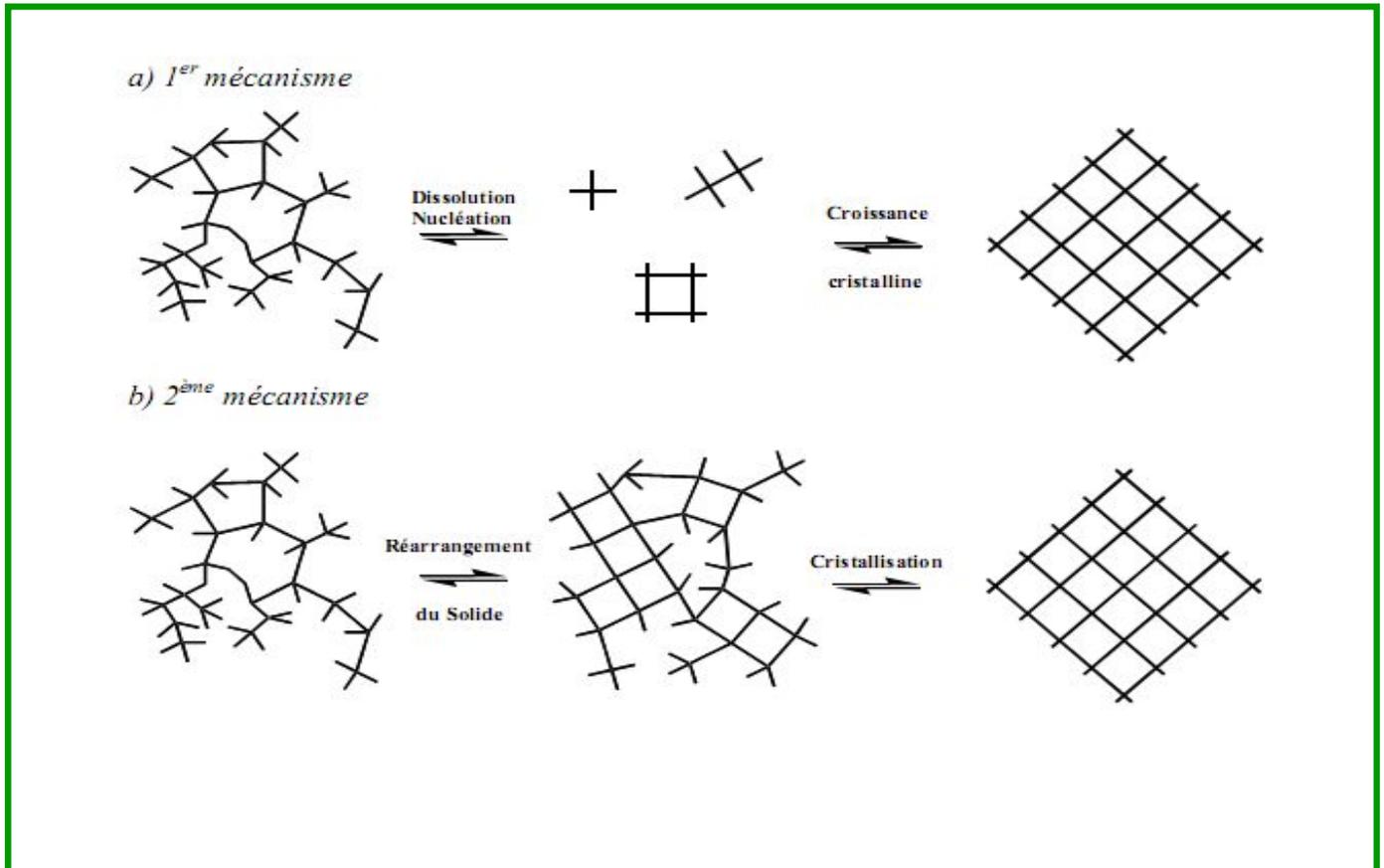
Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé.

---

<sup>(22)</sup> P. Caullet, J-L. Guth, Thèse d'état Université de Haute-Alsace, Mulhouse F68, 1983.

<sup>(23)</sup> S-L. Burkett, M-E. Davis, J. Chem. Phys, 98, 4647, 1995.



- Figure I.9. Mécanismes de formation des zéolithes -

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de trois types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...), des ammoniums quaternaires ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ ,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ ...) ou bien des molécules d'eau <sup>(24) (25)</sup>.

Cependant, même s'il est raisonnable de penser que les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la formation de la zéolithe <sup>(26)</sup>, il n'est pas possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs.

<sup>(24)</sup> A. Corma et M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures, *ChemPhysChem*, 2004, 5, 304-313.

<sup>(25)</sup> J. Bronic, B. Subotic, I. Smit et L-A. Despotovic, Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, 37, 107-114.

<sup>(26)</sup> H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1984, 18, 107-123.

En effet, des travaux ont montré qu'il n'y a pas de relations établies entre la forme du structurant et la structure même de la zéolithe.

En résumé, un même structurant peut engendrer plusieurs structures différentes, et une même structure peut être obtenue par plusieurs structurants. De plus, la capacité de générer un grand nombre de structures zéolithiques diminue lorsque la taille du structurant augmente.

Dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure que l'on va obtenir en faisant varier le structurant <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup>.

---

<sup>(27)</sup> L. Gora, R-W. Thompson, Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems, *Zeolites*, 1995, 15, 526-534.

<sup>(28)</sup> R-D. Edelman, D-V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R-W. Thompson, Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses, *Zeolites* 1989, 9, 496-502.

# CHAPITRE

# II

## SOLIDES MESOPOREUX MCM-41

- ✂ II. Solides mésoporeux
- ✂ II.1. Qu'est ce qu'un mésopore
- ✂ II.2. Généralités sur les solides poreux
- ✂ II.3. Les solides en couches à piliers
- ✂ II.4. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges
  - ✂ II.4.1. La famille M41S
  - ✂ II.4.2. La phase MCM-41
    - ✂ II.4.2.1. Description de structure
    - ✂ II.4.2.2. Méthodes et mécanismes de synthèse de la silice MCM-41
      - ✂ II.4.2.2.1 Principes de la synthèse
      - ✂ II.4.2.2.2. L'agent précurseur
      - ✂ II.4.2.2.3. Proposition de mécanisme par Beck *et al*
      - ✂ II.4.2.2.4. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes
        - ✂ II.4.2.2.4.1. La nature des réactifs et la composition du mélange
        - ✂ II.4.2.2.4.2. L'influence du pH (le rôle du minéralisateur)
        - ✂ II.4.2.2.4.3. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes
        - ✂ II.4.2.2.4.4. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes
        - ✂ II.4.2.2.4.5. La durée de synthèse
      - ✂ II.4.2.3. Caractérisation
        - ✂ II.4.2.3.1. Diffraction des rayons X
        - ✂ II.4.2.3.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET)
          - ✂ II.4.2.3.2.1. Echantillon MCM-41b
          - ✂ II.4.2.3.2.2. Echantillon MCM-41r
        - ✂ II.4.2.3.3. Microscopie électronique à balayage
      - ✂ II.4.2.4. Application de la zéolite MCM-41

## II. Solides mésoporeux :

Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre ( $d_p$ ) des pores est inférieur à 2 nm, macroporeux si  $d_p < 20$  nm, et mésoporeux si  $2 < d_p < 20$  nm<sup>(29)</sup>. De nouvelles structures « moléculaires » mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable<sup>(30)</sup>. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse et de la chromatographie<sup>(31)</sup>.

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles de revue ont été publiés ces dernières années<sup>(32)</sup>. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser<sup>(33)</sup>.

### II.1. Qu'est ce qu'un mésopore?

La présente description concerne un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré, et thermiquement stable.

Au sens strict du terme, les matériaux dits mésoporeux sont des solides présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle des pores macroscopiques.

<sup>(29)</sup> McCusker, L. B.; Liebau, F. et Engelhardt, G. "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)." *Pure and Applied Chemistry* 2001, 73, 381-394.

<sup>(30)</sup> Chiola, V.; Ritsko, J. E. et Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." *United States Patent Office* 3556725, 1971.

<sup>(31)</sup> Corma, A. "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical Reviews* 1997, 97, 2373-2419.

<sup>(32)</sup> Sayari, A. et Hamoudi, S. "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials." *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.

<sup>(33)</sup> Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. et Sheppardt, E. W. "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications." *Chemistry of Materials* 1994, 6, 2317-2326.

Plus précisément, l'expression "matériau mésoporeux " désigne à l'origine un matériau qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement, ces composés sont des composés de type silices amorphes ou paracrystallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

Les matériaux mésostructurés sont généralement constitués d'une matrice minérale amorphe ou paracrystalline, de type silice, aluminosilicate ou alumine, et une amélioration du degré de cristallinité de ces composés n'a pas été décrite. De plus, les tentatives effectuées pour obtenir des matériaux mésoporeux à base de constituants différents, comme les sels de niobium ne mènent a priori qu'à des composés de faible stabilité, ce qui interdit leur utilisation à l'échelle industrielle <sup>(34)</sup>.

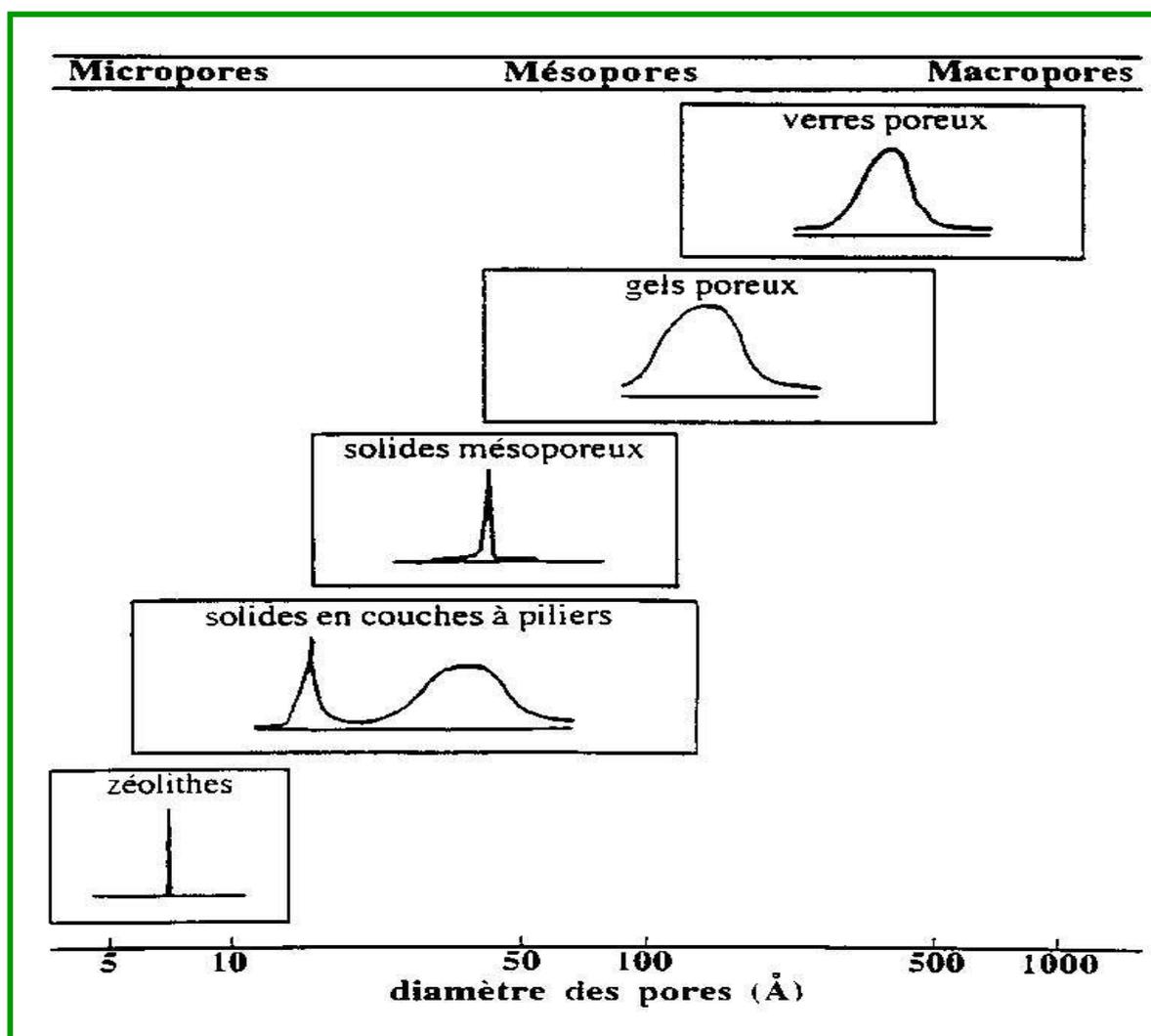
## II.2. Généralités sur les solides poreux :

Suivant la taille des pores, on distingue trois catégories de solides poreux (Figure I.10.). Les solides mésoporeux, dont la taille des pores varie entre 20 et 500 Å, d'après la classification IUPAC <sup>(35)</sup>, constituent la catégorie intermédiaire entre les matériaux microporeux et macroporeux.

---

<sup>(34)</sup> J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T-W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard; S. B. McCullen; J. B. Higgins; and J. L. Schlenkert (1992). "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates". *American Chemical Society* 114 (114): 10834–10843.

<sup>(35)</sup> JABLONSKI A.L., CASTRO A.A., O. SCELZA A., S. R. DE MIGUEL, *Appl. Catal., A: General*, 1999, 183, 189.



- Figure I.10. Définition des micro-, méso- et macropores -

Les solides macroporeux inorganiques, comme les gels poreux <sup>(36)</sup> et les verres poreux <sup>(37)</sup> présentent généralement une large distribution en taille de pores, en raison de leur structure amorphe. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des procédés de séparation ou en tant que catalyseur.

### II.3. Les solides en couches à piliers :

Divers essais ont été tentés pour préparer des matériaux mésoporeux. Une voie de synthèse originale consiste à former des piliers entre les feuillets d'une argile ou un autre composé structuré en couches <sup>(38)</sup>.

<sup>(36)</sup> WEYTEN H, LUYTEN J., KEIZER K., WILLEMS L., LEYSSEN R., *Catal. Today*, 2000, 56, 3.

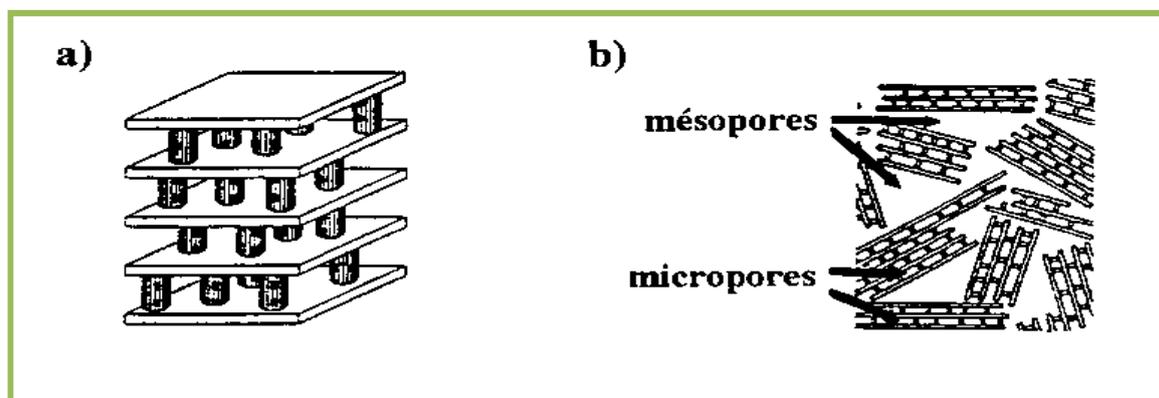
<sup>(37)</sup> GAGOSZ F., MOUTRILLE C., ZARD Z., *Org. Lett.* 2002, 4, 2707.

<sup>(38)</sup> GENNET D, ZARD S.Z, ZHANG H, *Chem. Commun.* 2003, 1870.

Les argiles à piliers présentent des feuillets espacés irrégulièrement (Figure I.11.a).

La distribution en taille de pores de ces matériaux indique qu'il y a une majorité de micropores entre 10 et 20 Å.

Des mésopores sont toutefois observés, avec une distribution en taille comprise entre 20 et 200 Å (Figure I.10.). Cette mésoporosité serait liée à un arrangement désordonné d'ensemble de feuillets (Figure I.11.b). Les autres solides en couches à piliers présentent en outre, l'inconvénient d'être peu stables thermiquement. D'où une utilisation pour ce type de matériaux assez limitée.



a)- arrangement ordonné

b)- arrangement désordonnée

- Figure I.11. Porosité des solides en couches à piliers -

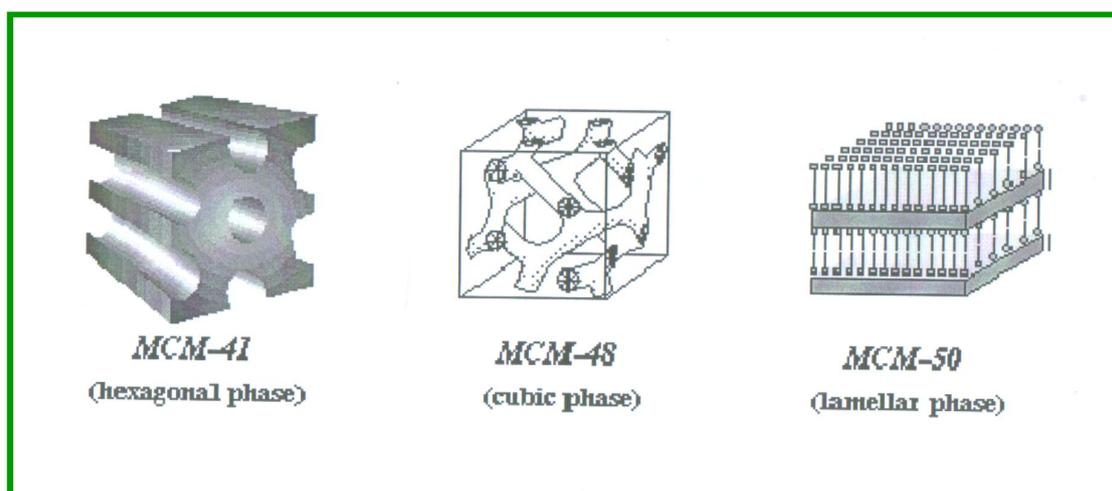
#### II.4. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges :

L'approche la plus évidente pour obtenir des matériaux mésoporeux revient à élargir la taille des pores des zéolithes et solides apparentés. Ceux-ci sont préparés généralement par voie hydrothermale, à partir de gels contenant entre autres les espèces inorganiques qui constitueront la charpente du solide et un agent dit « structurant », d'origine organique qui se retrouvera occlus dans la structure après cristallisation. L'utilisation de molécules organiques structurantes plus grosses a été envisagée afin de synthétiser des matériaux à larges pores <sup>(39)</sup>.

<sup>(39)</sup> THOMPSON D., *Gold Bulletin*, 1998, 31, 111.

### II.4.1. La famille M41S :

La famille des M41S est divisée en 3 sous-groupes représentés schématiquement dans la [figure I.12](#) ; Les trois correspondent à des méso structures bien définies : (i) les MCM-41 avec leur arrangement hexagonal de pores unidirectionnels et non interconnectés, (ii) les MCM-48 avec une structure cubique tridimensionnelle, (iii) les MCM-50 avec leur structure lamellaire instable. Les MCM-41 sont très utilisés en raison de leur unique architecture qui fait d'eux un matériau méso poreux modèle pour l'étude de molécules ou de fluides confinés <sup>(40)</sup>.



- [Figure I.12.](#) : Les trois phases principales formées à partir du C<sub>16</sub>TMA -

### II.4.2. La phase MCM-41 :

#### II.4.2.1. Description de structure :

La charpente aluminosilicate mésoporeuse est constituée de deux types d'atomes de silicium qui sont, essentiellement, de type Q<sup>3</sup> ou Q<sup>4</sup>. Par définition, un atome de silicium Q<sup>4</sup> est un atome relié à 4 autres atomes de silicium : Si(OSi)<sub>4</sub> de même un atome Q<sup>3</sup> sera relié à 3 autres atomes de silicium : Al-O-Si(OSi)<sub>3</sub> ou HO-Si(OSi)<sub>3</sub>.

L'incorporation d'aluminium dans la charpente silicique permet d'augmenter l'acidité du produit. En effet, la substitution d'un atome de silicium en coordinence tétraédrique par un atome d'aluminium donne lieu à une charge négative en excès pouvant être compensée par exemple par un proton (acidité de Bronsted). Plus le rapport Si/Al est bas, plus la densité, des sites acides, est élevée et plus la force de chaque site acide diminue <sup>(41)</sup>.

<sup>(40)</sup> MOKAYA R., JONES W., MORENO S., PONCELET G., Catal. Lett., 1997, 49, 87

<sup>(41)</sup> X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (7) (1996) 2075–2090.

#### II.4.2.2. Méthodes et mécanismes de synthèse de la silice MCM-41 :

##### II.4.2.2.1 Principes de la synthèse :

Une synthèse typique de MCM-41 requiert au minimum quatre réactifs principaux : un solvant (eau et/ou éthanol), un précurseur de silice, une molécule dite agent structurant « template ». Une méthode générale de synthèse consiste à dissoudre la molécule « template » dans le solvant, puis à ajouter le précurseur de silice. Après une période d'agitation à une température déterminée pour permettre l'hydrolyse et la précondensation, la température est ensuite remontée pour favoriser le processus de condensation. Le produit est ensuite lavé, séché, et les molécules organiques éliminées par une méthode d'extraction ou par calcination.

Les méthodes de synthèse sont, pour la plupart, basées sur l'ajout de molécules organiques dites « template ». Le précurseur inorganique ajouté au mélange viendra alors s'organiser autour des structures formées par ces molécules, générant ainsi la mésostructure du matériau<sup>(42)</sup>. Ces molécules « template » sont des molécules organiques amphiphiles composées d'une tête hydrophile (ionique ou non-ionique) et d'une queue hydrophobe, et ont la particularité de s'agréger entre elles pour former des structures tridimensionnelles organisées<sup>(43)</sup>.

Prenons l'exemple des bromures d'alkyltriméthylammonium  $((C_nH_{2n+1})(CH_3)_3NBr, C_{16}TMABr)$ , qui sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux de la famille des M41S. Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules de  $C_{16}TMABr$  s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis, avec la coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant<sup>(44)</sup>.

---

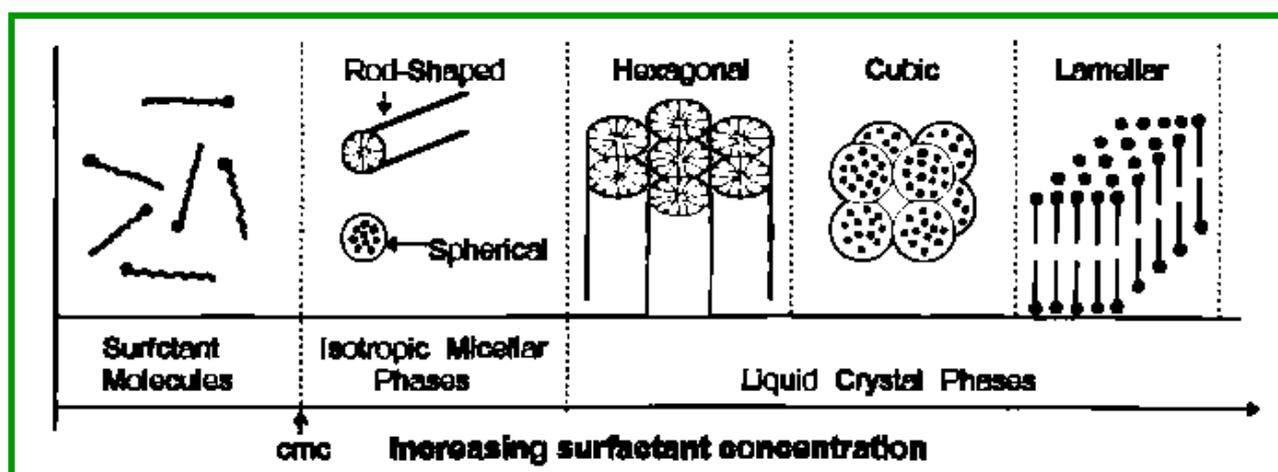
<sup>(42)</sup> G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patanin. *Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*. *Chem. Rev.* 102, 4093, (2002).

<sup>(43)</sup> J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials*. *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 56, (1999).

<sup>(44)</sup> X.S. Zhao, G.Q.M. Lu, G.J. Miller. *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2075(1996).

II.4.2.2.2. L'agent précurseur :

L'agent précurseur n'est pas une molécule seule, mais plutôt un auto-assemblage de molécules de surfactant <sup>(34)</sup> Au-delà d'une certaine concentration micellaire critique (cmc), ces molécules de surfactant se regroupent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration en surfactant augmente encore, les structures hexagonales apparaissent <sup>(45)</sup> Ensuite, le processus peut continuer avec la coalescence des cylindres pour former une phase lamellaire, avec sous certaines conditions, une phase cubique intermédiaire (Figure I.13.) <sup>(46)</sup>



- Figure I.13. Evolution de l'organisation des molécules de surfactant selon leur concentration -

Le choix du surfactant précurseur est très important puisqu'il a été montré que la cmc diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne du surfactant, la valence du contre-ion et la force de l'ion en solution, et augmente avec le rayon du contre-ion, le pH et la température.<sup>15</sup> En prenant l'exemple du bromure d'hexadécyltriméthylammonium  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+, Br^-$  (CTAB), à 25 °C, la cmc se situe à 0,83 mM , et la forme des phases micellaires est affectée lorsqu'on augmente la concentration (Tableau I.2).<sup>(47)</sup>

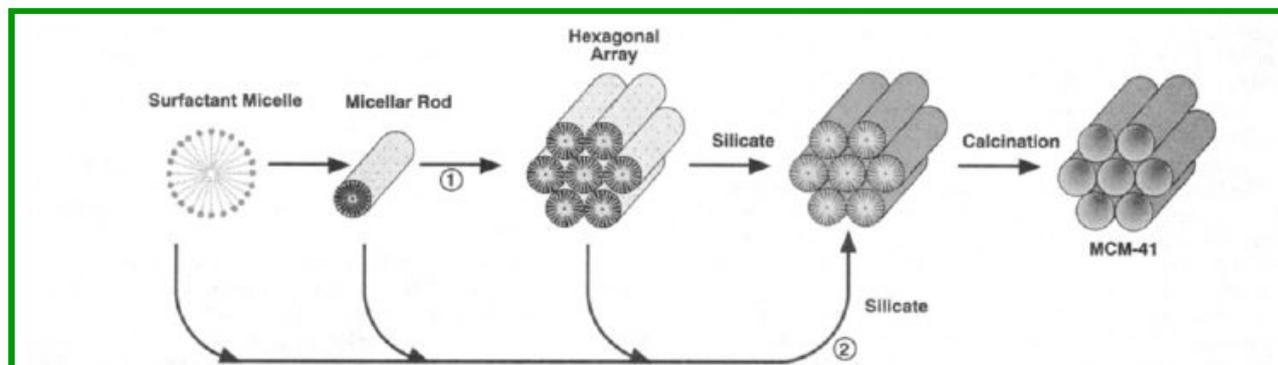
Concentration en CTAB	Forme de la phase micellaire
0.83% mM à 11 wt%	Micelles sphériques
11 wt% à 25 wt%	Micelles en forme de tiges
25 wt% à 65 wt%	Phase cristal – liquide hexagonale

- Tableau I.2. Forme de la phase micellaire en fonction de la concentration en CTAB -

- 
- (45) Lawrence, M. J. "Surfactant systems: their use in drug delivery." *Chemical Society Reviews* 1994, 23, 417-424.
- (46) Myers, D. dans *Surfactant Science and Technology*; VCH, New York, 1992.
- (47) Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 27-34.

#### II.4.2.2.3. Proposition de mécanisme par Beck *et al* <sup>(34)</sup> :

Les micelles de surfactants en tubes (qui prennent la structure hexagonale en solution) s'agrègent puis forment des structures inorganiques en présence de silicates (Figure I.14).



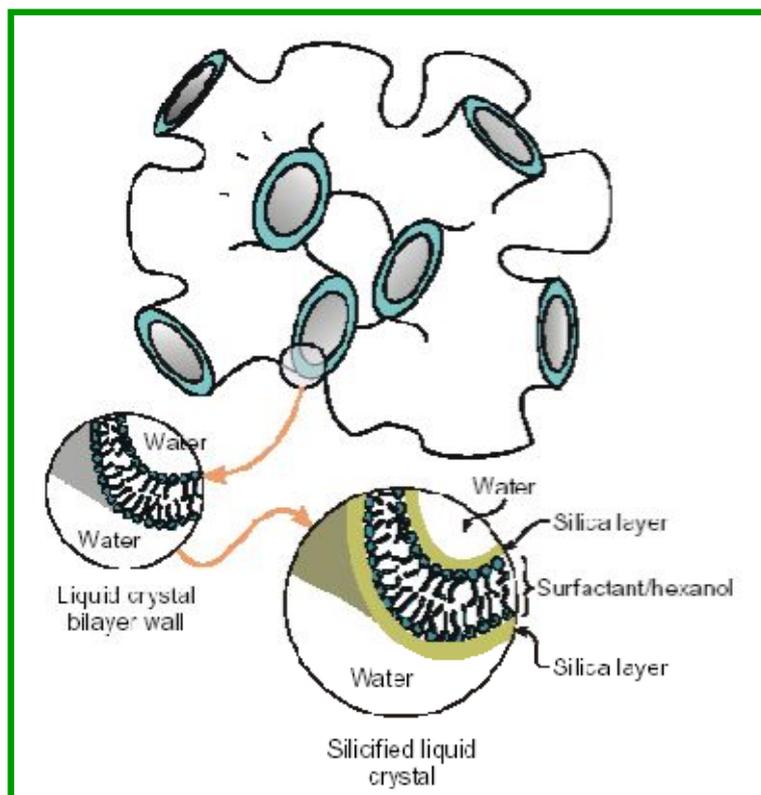
- Figure I.14. Modèle schématique du mécanisme de formation de MCM-41. -

Le mécanisme LCT (Liquid Crystal Templating) propose qu'une phase cristalline entraîne la formation de silice mésoporeuse. Le point important est que les micelles, et non les molécules isolées, agissent en tant que précurseurs à la formation de la mésostructure. Le produit obtenu possède un squelette silicaté vide ; la condensation du silicate n'est pas le facteur dominant dans la formation de la structure mésoporeuse. La Figure I.14. montre deux possibles voies d'obtention de MCM-41 : (1) la mésophase liquide est formée avant l'addition des espèces silicatées ; (2) le silicate influence la formation de cette phase cristalline. Ce mécanisme a été confirmé depuis par plusieurs groupes (Chen *et al* <sup>(48)</sup>, Beck *et al* <sup>(49)</sup>, Vartuli *et al.*).

De la silice mésoporeuse désordonnée a également été obtenue, c'est-à-dire qu'il n'existe plus de structure ordonnée comme dans MCM-41 (Figure 1.15.). La phase cristalline est : hexanol/chlorure de cetylpyridinium/NaCl aqueux.

<sup>(48)</sup>Chen, C.-Y.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 17-26.

<sup>(49)</sup> Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J. et Schramm, S. E. "Molecular or supramolecular templating; defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves." *Chemistry of Materials* 1994, 6, 1816-1821.



- Figure I.15. Schéma de silice mésoporeuse désordonnée <sup>(50)</sup> -

D'autres auteurs comme Ozin *et al.* ont utilisé un mélange de surfactants en jouant sur le fait que le chlorure de cetylpyridinium (CPCI) et le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTACI) influencent la taille des pores et leur espacement.

Nous remarquons ainsi que quand le rapport molaire CPCI:CTACI décroît, la distance entre chaque pore augmente. Les interactions à l'interface inorganique/organique semblent être le paramètre le plus important dans la formation des silices mésoporeuses <sup>(51)</sup>.

<sup>(50)</sup> Malik, A.-S.; Dabbs, D. M.; Aksay, I. A. et Katz, H. E. "Disordered mesoporous silicates formed by templating of a liquid crystal (L3)." *Materials Research Society: Symposium Proceedings* 2001, 658, GG7.5.1-GG7.5.5.

<sup>(51)</sup> Khushalani, D.; Kuperman, A.; Coombs, N. et Ozin, G. A. "Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas." *Chemistry of Materials* 1996, 8, 2188-2193.

#### II.4.2.2.4. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

1. La nature des réactifs et la composition du mélange ;
2. Le ph (le rôle du minéralisateur) ;
3. Le type de structurant utilisé ;
4. Le mûrissement ;
5. L'ajout de germes ;
6. La température ;
7. L'agitation ;
8. La durée de synthèse.

Une explication succincte du rôle joué par chacun de ces facteurs dans la synthèse des zéolithes sera donnée ci-dessous.

##### II.4.2.2.4.1. La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se « solubiliser », mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits <sup>(52), (53)</sup>.

Le rapport Si/Al du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des zéolithes va, quant à lui, conditionner le rapport Si/Al et le type de zéolithe obtenue. Pour l'instant, seule la Sodalite peut être obtenue pour des rapports Si/Al allant de 1 jusqu'à l'infini <sup>(54)</sup>. On peut noter également que de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al étroit (voir [tableau I.3.](#)).

---

<sup>(52)</sup> HAMILTON K., COKER E. N., SACCO A., DIXON A. G. JR., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1993, 13, 643.

<sup>(53)</sup> ANTONIC T., SUBOTIC B., KAUCIC V., THOMPSON R. W., "Porous materials in environmentally friendly process", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J. B., Karge H. G., Elsevier, Amsterdam, 1999, 125, 13.

<sup>(54)</sup> SCHMIDT W., "Handbook of porous solids", Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.

- Tableau. I.3. Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes. –

Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
Zéolithe A (LTA)	$\approx 1$	(55)
Zéolithes X	1 - 1.5	(56)
Zéolithe Y	1.5-3	
Zéolithes ZSM-5 et Silicalite-1 (MFI)	5 - $\infty$	(57, 58)
Zéolithe Bêta (BEA)	10 - $\infty$	(59, 60)
Zéolithe Mordenite (MOR)	3 - 15	(61)
Zéolithe SSZ-35, ITQ-9 et Mu-26 (STE)	15 - $\infty$	(62)

(55) Zeolites: Science and Technology. (Eds.: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache), Martinus Nijhoff Publishers, the Hague, 1984.

(56) D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley & Sons, New York (1984)

(57) R. SZOSTAK, "Handbook of molecular sieves", van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

(58) R-J. ARGAUER, G-R-U-S. LANDOLT Patent, 1972, 3, 702, 886.

(59) E-M. FLANIGEN, J-M. BENNET, R-W. GROSE, J-P. COHEN, R-L. PATTON, R-M. KIRCHNER, J-V. SMITH, Nature, 1978, 271, 512.

(60) D-P. SERRANO, R. VAN GRIEKEN, P. SANCHEZ, R. SANZ, L. RODRIGUEZ, Microporous and mesoporous materials, 2001, 46, 35.

(61) G-J. KIM, W-S. AHN, Zeolites, 1991, 11, 745.

(62) P. WAGNER, Y. NAKAGAWA, G-S. LEE, M-E. DAVIS, S. ELOMARI, R-C. MEDRUD, S-I. ZONES, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 263.

#### II.4.2.2.4.2. L'influence du pH (le rôle du minéralisateur) :

Le minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée (gel) par un processus de dissolution - précipitation (cristallisation). Un des rôles du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (exemple : espèces silicates) et donc la sursaturation de la solution.

Dans la synthèse des zéolithes, les minéralisateurs sont les anions OH<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>. Jusqu'en 1978, le seul minéralisateur utilisé était l'anion OH<sup>-</sup>. Les pH de synthèse étaient alors relativement élevés (entre 11 et 14).

À partir de 1978, les anions fluorure ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe Silicalite-1 (MFI) <sup>(63)</sup>. D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T (T = Si, Al, B ou Ge), la condensation entre les groupements hydroxyle de ces espèces conduisant ensuite à l'édification de la charpente minérale.

Le pH du milieu réactionnel est dans ce cas compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des éléments T en solution est plus faible et les durées de cristallisation sont plus longues. Les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts.

L'utilisation de milieux réactionnels fluorés favorise aussi la formation des charpentes zéolithiques riches en silice (voir purement siliciques). Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du bas pH de synthèse, l'introduction dans le milieu de synthèses de structurants organiques peu, voire pas stables en milieu basique.

#### II.4.2.2.4.3. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes :

La température influence de différentes façons la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses et des grands cristaux.

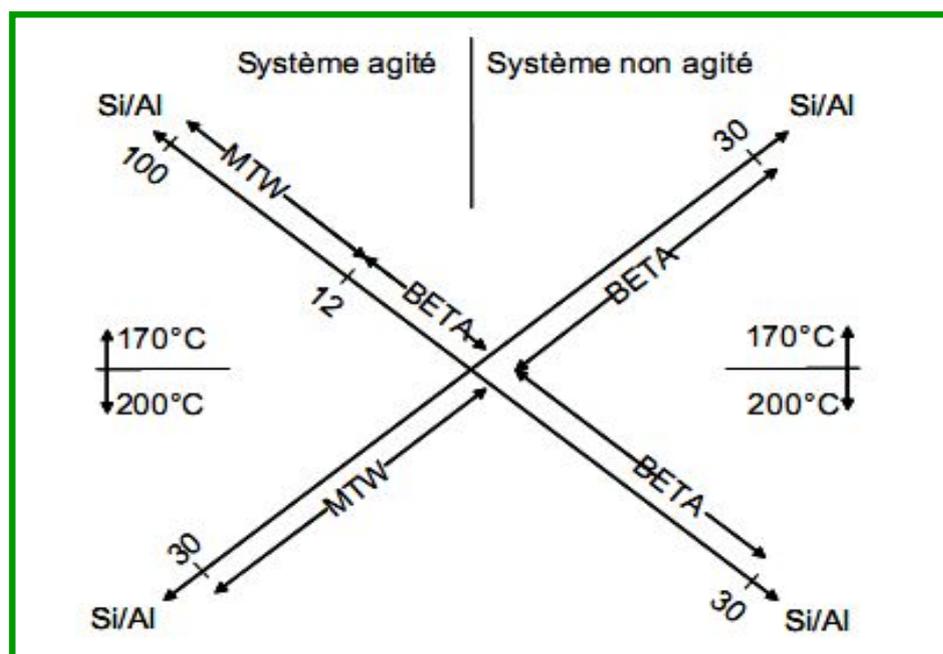
---

<sup>(63)</sup> FLANINGEN E. M., PATTON R. L., *U. S. Patent 4,073,865*, (1978).

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final <sup>(64)</sup>.

#### II.4.2.2.4.4. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes :

L'agitation permet une homogénéisation du mélange réactionnel et conduit à des cristaux présentant une distribution de taille très étroite. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée. Ce dernier effet a été observé avec la synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) en milieu fluoré <sup>(59)</sup>. Ainsi, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité la zéolithe Bêta est obtenue alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité (Figure I.16).



- Figure I.16. Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agité soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité <sup>(65)</sup> -

<sup>(64)</sup> R. Szostak, "Molecular sieves", second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.

<sup>(65)</sup> P. Caulett, J. Hazm, J-L. Guth, J-F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, Zeolites, 1992, 12, 240.

II.4.2.2.4.5. La durée de synthèse:

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer :

- La morphologie et la taille des cristaux ;
- La pureté de la zéolithe obtenue.

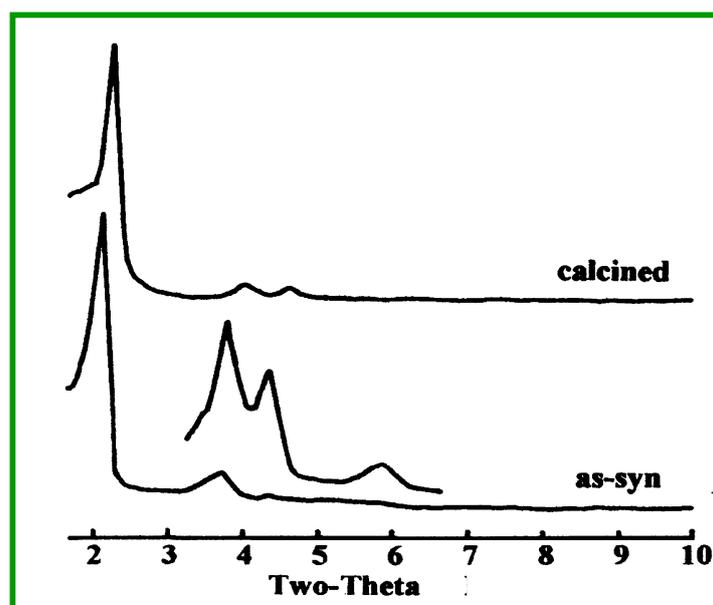
En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz).

II.4.2.3. Caractérisation :

II.4.2.3.1. Diffraction des rayons X :

Cette technique, nous permet en outre, de calculer les taux de cristallinité selon une méthode graphique basée sur la mesure de surface des 25 premières raies caractéristiques de la zéolithe.

Les enregistrements des diagrammes de poudre ont été réalisés en mode réflexion, au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1800 a fente fixe utilisant la radiation ( $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) sous tension de 40 KV et une intensité de 50 mA .Ils balayent un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 1 à 10 degré par pas de 0,01 degré avec un temps de comptage de 1 seconde.



- Figure I.17. Diagramme de poudre -

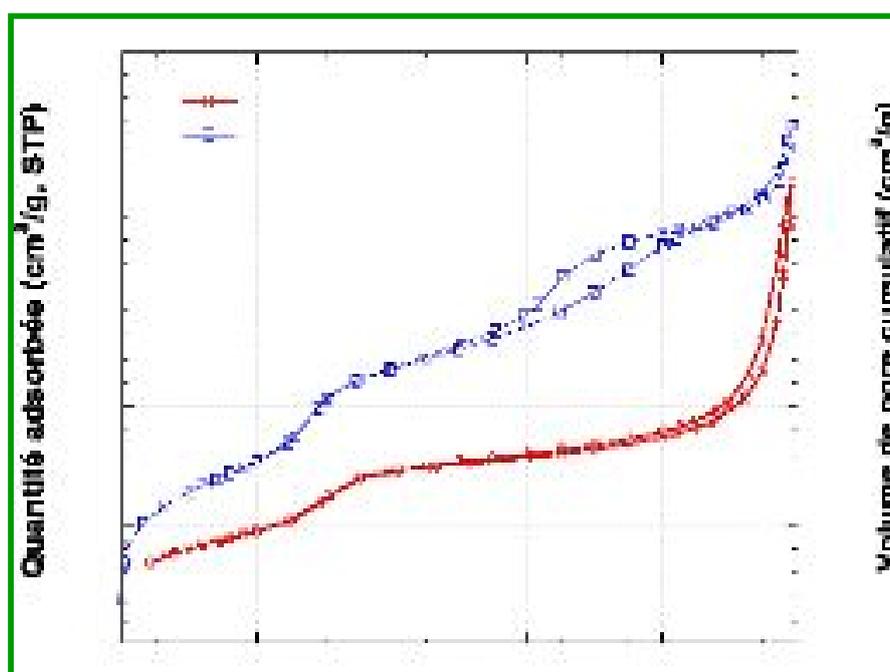
Pour pouvoir comparer l'intensité du premier pic de diffraction des différents échantillons, ces derniers sont disposés sur un support plan (même volume diffractant). Cette méthode nous informe sur l'organisation du réseau par l'observation du premier pic, nous donne la valeur du paramètre de maille  $a$  et nous donne une idée de l'épaisseur des parois à l'aide de la taille des pores déterminées par la méthode BET.

$$\text{Epaisseur} = d_{100} / \cos 3\theta - dp$$

Où  $dp$  représente le diamètre des pores.

#### II.4.2.3.2. Adsorption / désorption de $N_2$ (BET) :

Les isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil de physisorption ASAP 2010 M (Micromeritics). Les échantillons ont été dégazés à 250 °C pendant 12 h avant la mesure. Les surfaces spécifiques et les diamètres des pores ont été calculés à l'aide du modèle DFT. Comme exemple de ces isothermes d'adsorption, on peut citer celles du travail d'un mémoire de magister, en l'occurrence celles des échantillons nommées respectivement MCM-41b et MCM-41r ainsi que leurs distributions porales respectives sont montrées dans la figure I.18.



- Figure I.18. Isothermes de sorption de  $N_2$  -

Les isothermes ci-dessus, qui présentent des hystérèses d'adsorption /désorption, peuvent donc être classifiés comme étant des isothermes de type IV en accord avec la classification BDDT <sup>(66)</sup> et la nomenclature de l'IUPAC <sup>(67)</sup>, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux échantillons présentent une première condensation capillaire pour une pression relative voisine de 0,3 liée à la présence des mésopores. Dans notre cas, cette marche est totalement réversible. Cette gamme de pression relative est reliée à la taille des mésopores. Si l'on compare nos deux échantillons, nous remarquons que cette condensation ne se produit pas exactement dans la même gamme de pression relative, indiquant une légère différence dans le diamètre des pores.

Pour des pressions relatives élevées ( $P/P_0 > 0,9$ ), une autre condensation capillaire, plus prononcée cette fois, apparaît.

Cette nouvelle marche est habituellement attribuée à l'espace vide entre les particules sphériques. Entre ces deux régimes ( $0,4 < P/P_0 < 0,9$ ), les deux échantillons présentent chacun un comportement particulier :

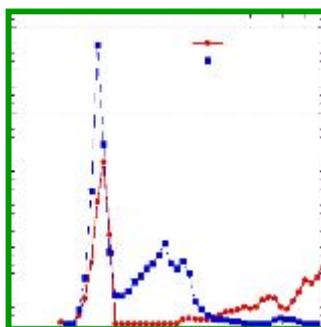
#### II.4.2.3.2.1. Echantillon MCM-41b :

La pente de l'isotherme ne présente pas d'accroissement réel dans cette région des pressions relatives, et reste quasiment parallèle à l'axe des abscisses jusqu'à  $P/P_0 \sim 0,7$ . Ceci signifie que la distribution en taille des pores est étroite et unimodale. La distribution porale présentée dans la figure I.18.a. corrobore cette interprétation. La seconde condensation capillaire pour  $P/P_0 > 0,9$  est due à l'adsorption de  $N_2$  dans l'espace vide entre les particules sphériques. Par conséquent, ce type de pore ne peut pas être considéré comme une porosité intrinsèque au matériau.

---

<sup>(66)</sup> S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, E. Teller. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723, (1940).

<sup>(67)</sup> IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Pure Appl. Chem. 87, 603, (1957).



- figure I.18.a. Isothermes de sorption de N<sub>2</sub> et distributions des pores d'après la méthode DFT (b) pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% obtenus à 77°K.-

#### II.4.2.3.2.2. Echantillon MCM-41r :

Dans ce cas, une légère augmentation graduelle de la pente de l'isotherme est visible après la marche de la première condensation capillaire. Cet accroissement indique que la distribution en taille des mésopores n'est pas uniforme. Bien que la plupart des mésopores se situent dans la même gamme de pression relative ( $P/P_0 \sim 0,4$ ), de plus grands mésopores coexistent dans la gamme  $0,6 < P/P_0 < 0,8$ . La boucle d'adsorption - désorption présente même une hystérèse. Tout ceci indique donc la présence d'une distribution bimodale des pores, distribution corroborée par la figure I.18.a. Cette seconde porosité, à la différence de l'échantillon précédent, apparaît comme étant une porosité intrinsèque du matériau.

**Tableau I.4.** Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41r. (Micropores = pores d'un diamètre  $< 2$  nm, mésopores = pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm).

Echantillon	surfaces BET (m <sup>2</sup> /g)	V total (cm <sup>3</sup> /g)	V macropores (cm <sup>3</sup> /g)	V macropores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
MCM-41b	347	0.36	-----	0.23	3.2
MCM-41r	362	0.38	0.07	0.35	2.9

Le **tableau I.4.** présente le récapitulatif des surfaces BET, des volumes des pores et le diamètre moyen des pores calculés à partir de la méthode DFT. Les surfaces BET sont de l'ordre de 400-500 m<sup>2</sup>/g ce qui est relativement faible en comparaison des MCM-41 conventionnels, pour lesquels une valeur de 1000 m<sup>2</sup>/g est courante <sup>(68), (69)</sup>. Il faut tout de même signaler ici que l'isotherme de l'échantillon MCM-41-bleu commence à des valeurs de

$P/P_0$  relativement élevées ( $P/P_0 \sim 4 \times 10^{-2}$ ), ce qui ne permet pas de calculer avec précision le volume des micropores d'une part, et la surface BET d'autre part qui se retrouve par conséquent sous-estimée.

Ces calculs montrent également qu'il existe une petite différence de diamètre de pores entre ces deux échantillons. Les MCM-41-bleu présentent un diamètre moyen de pore de 3,2 nm contre 2,9 nm pour les MCM-41r. Cette différence de diamètre corrobore les mesures DRX qui montraient un déplacement des pics de Bragg vers les plus grands angles lorsque la concentration augmente.

DRX, nous permettent de calculer l'épaisseur des parois de silice entre deux pores adjacents.

Nous obtenons des épaisseurs de parois de 1,49 et de 1,67 nm pour les échantillons MCM-41-bleu et MCM-41-rouge respectivement. Les murs de silice sont donc plus épais que la moyenne habituellement estimée à 1 nm, expliquant en partie la faible valeur de surface BET. En effet, en plus de présenter une densité générale moins élevée, nos silices sont également composées de murs plus épais, ce qui se traduit par une densité de pores cylindriques par unité de volume beaucoup moins importante que dans les MCM conventionnels.

L'épaisseur de la paroi se déduit en réalisant la soustraction suivante: Epaisseur  $a_0/2r$ .

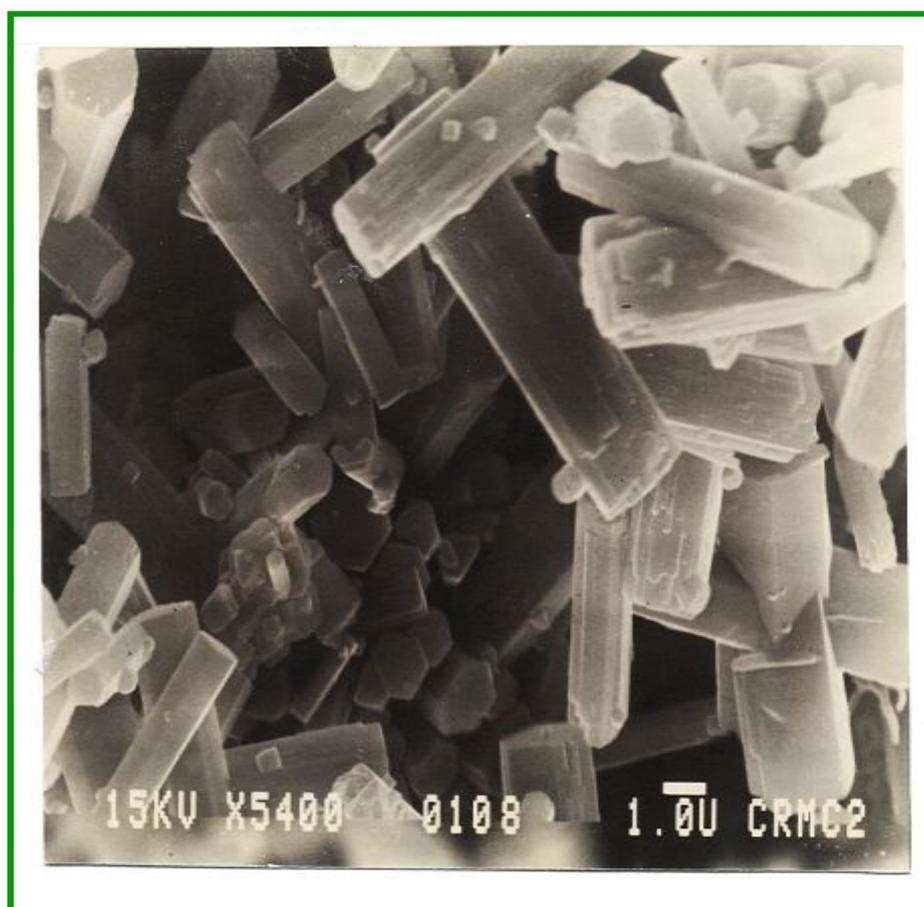
---

<sup>(68)</sup> C.G. Sonwane, S.K. Bhatia. Structural Characterization of MCM-41 over a Wide Range of Length Scales. *Langmuir* 15, 2809, (1999).

<sup>(69)</sup> U. Ciesla, F. Schüth. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 131, (1999).

#### II.4.2.3.3. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un microscope Hitachi S4500 à effet de champ. Les échantillons ont été déposés sur un adhésif en carbone, puis recouverts d'un film d'or ou de carbone d'épaisseur 5 nm. Le MEB nous permet de caractériser, à une tout autre échelle et en volume, la forme et la taille des particules.



- Figure I.19. Clichés MEB représentatifs des échantillons MCM41 -

#### II.4.2.4. Application de la zéolite MCM-41 :

Depuis la découverte des matériaux mésoporeux de type MCM-41, le nombre d'applications n'a cessé d'augmenter pour ces solides. Nous rappellerons les principaux domaines où ont été utilisés avec quelques exemples.

Initialement, les chercheurs travaillant sur les aluminosilicates mésoporeux du type MCM-41 attendaient beaucoup de ces matériaux en catalyse acide. Ils ont cependant rapidement réalisé que la concentration en sites acides et la force d'acidité de ces matériaux ne sont de loin pas capables à celles des zéolites. Les aluminosilicates mésoporeux présentent toutefois l'avantage de pouvoir traiter des molécules plus grosses que n'importe quelle autre zéolite. On peut citer par exemple l'utilisation d'un aluminosilicate de type MCM-41 comme catalyseur acide pour l'alkylation de Friedel-Crafts<sup>(70)</sup> de composés aromatiques volumineux avec l'alcool cinnamique, ainsi, dans le cas de l'alkylation du 2,4-di-tert-butylphénol, la phase MCM-41 (diamètre de pore de 30 Å) n'a aucun effet catalytique.

Comme autre application possible, on peut citer la conversion du polyéthylène en carburants, ce qui présente un intérêt évident du point de vue écologique, notamment dans le cadre du recyclage des déchets plastiques. Les résultats obtenus indiquent que les aluminosilicates du type MCM-41 présentent des propriétés catalytiques intéressantes et conduisent principalement à des essences ( $C_5 - C_{12}$ ) et à des produits de distillation intermédiaires ( $C_{13} - C_{22}$ ), avec peu de composés aromatiques.

---

<sup>(70)</sup>Organic Chemistry Highlights, ISSN 1660-7155 Org. Chem. Highlights  
URL: <http://www.organic-chemistry.org/Highlights/>

# CHAPITRE

## L'ADSORPTION ET L'ECHANGE IONIQUE

### III

- ✎ III.1. L'adsorption
  - ✎ III.1.1. Adsorption physique (ou physisorption)
  - ✎ III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)
- ✎ III.2. Isothermes d'adsorption
- ✎ III.3. Adsorption de COV
- ✎ III.2. l'échange ionique dans les zeolithes
  - ✎ III.2.1. Échange ionique par voie aqueuse
    - ✎ III.2.1.1 Généralité
    - ✎ III.2.1.2. L'échange ionique dans les zéolithes
    - ✎ III.2.1.3. Aspect thermodynamique de l'échange ionique
      - ✎ III.2.1.3.1. La réaction de l'échange ionique
      - ✎ III.2.1.3.2. Isotherme de l'échange cationique
        - ✎ III.2.1.3.2.1. Définition
        - ✎ III.2.1.3.2.2. Détermination de l'isotherme d'échange
        - ✎ III.2.1.3.2.3. Classification des isothermes d'échange
      - ✎ III.2.1.4. Aspect cinétique de l'échange cationique
        - ✎ III.2.1.4.1. Aspect théorique
        - ✎ III.2.1.4.2. Les étapes de la cinétique d'échange
    - ✎ III.2.2. Echange ionique par voie sèche

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve : le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, etc. Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides. Dans ce texte, nous utiliserons le terme métaux lourds dans son sens usuel.

Par ailleurs, la stabilisation est définie comme le procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivibilité d'un matériau (déchet, sol...) en convertissant ses contaminants dans des formes moins solubles, mobiles ou toxiques. La notion de stabilisation est souvent associée à la notion de solidification ; on parle alors de stabilisation/solidification (S/S). La solidification permet de transformer un matériau en un monolithe solide ayant une bonne intégrité physique et structurellement homogène. La solidification n'implique pas forcément directement de réaction chimique entre le déchet et l'agent de solidification : cela peut être un piégeage mécanique du déchet dans le solide. De même pour la stabilisation, qui peut seulement être une modification de l'environnement (comme un changement de pH) (Conner & Hoeffner, 1998 ; Wiles, 1987). Il est important de souligner que la stabilisation n'implique pas forcément une solidification ; mais que si la solidification n'implique pas forcément de stabilisation au sens strict du terme, elle peut permettre de réduire la lixivibilité du matériau en réduisant sa surface exposée ou en modifiant ses propriétés hydriques.

### III. L'adsorption et l'échange ionique :

#### III.1. L'adsorption :

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

##### III.1.1. Adsorption physique (ou physisorption) :

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Manceau et al., 2002). La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

##### III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg et al., 2000). On parle de complexations de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution<sup>(71)</sup>.

---

<sup>(71)</sup> Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., (2004) Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental pollution*, 131, 495-504.

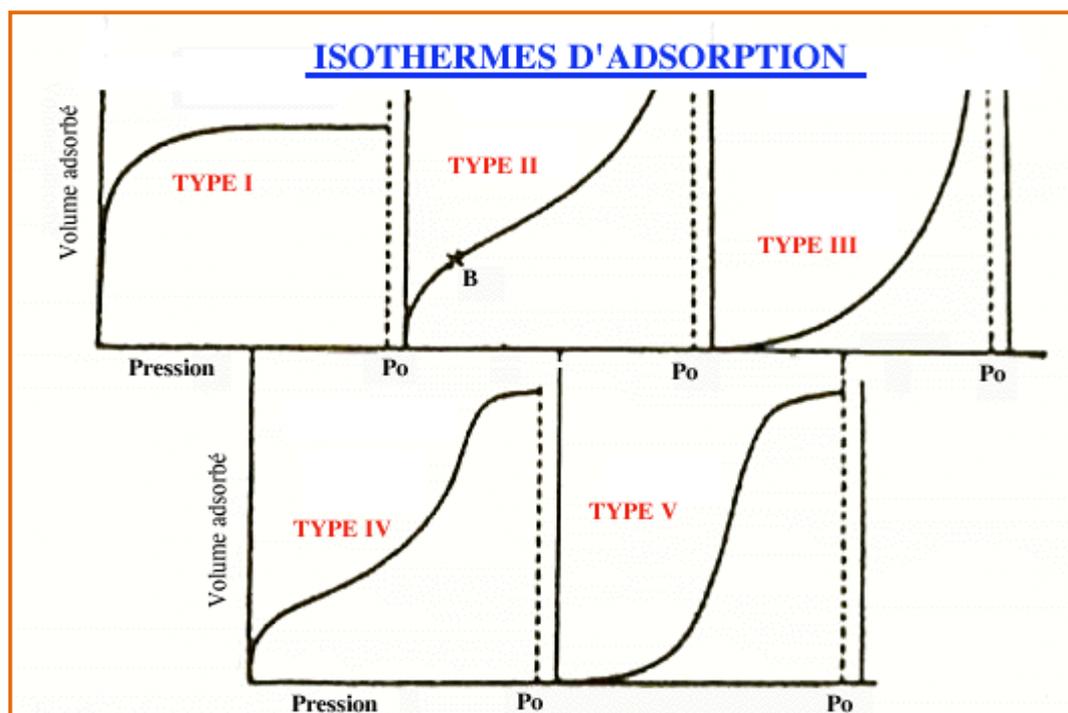
Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc.

Les zéolites ont généralement des structures *ioniques* en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption.

### III.2. Isothermes d'adsorption :

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption <sup>(72)</sup>.



- Figure I.20. Isotherme d'adsorption -

<sup>(72)</sup> DUBININ (M.M). – *The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces*. Chem. Rev. 60, p. 235, 1960.

La plupart des zéolithes présentent une isotherme d'adsorption type I, où presque toute l'adsorption a lieu à pression relativement faible. La quantité de gaz adsorbé augmente énormément au début de l'isotherme et par la suite on observe un grand intervalle de pressions relatives dans lequel il ne se produit plus d'adsorption. Dans les micropores du solide, les atomes qui se trouvent à la surface n'ont pas les forces de cohésion compensées, comme dans le cas des atomes placés à l'intérieur du solide, ainsi la pression nécessaire pour produire l'adsorption est faible. Lors que les micropores sont remplis, le solide n'est plus capable d'adsorber le gaz (partie horizontale de la courbe) donc il n'y aura pas des multicouches comme dans le cas des solides avec des pores plus larges. Donc, la forme des isothermes peut donner des informations sur la porosité du solide dans certains cas <sup>(73)</sup>.

### III.3. Adsorption de COV :

Les mécanismes d'adsorption sont complexes, il est donc indispensable pour étudier l'adsorption de préciser ces conditions de fonctionnement (pression et température) et les paramètres physicochimiques des COV (masse molaire, encombrement stérique, famille chimique, volatilité, polarité).

De nombreuses études ont été faites afin de comparer les capacités d'adsorption des zéolithes hydrophobes avec celles d'autres matériaux absorbants comme le charbon actif ou solides mésoporeux synthétisés comme le MCM-41 (Mobil Crystalline Material No. 41).

Le solide MCM-41 a été modifié par certains chercheurs afin d'augmenter le diamètre de pores, réduisant au même temps la surface spécifique totale (MCM-41\*) <sup>(74)</sup>.

---

<sup>(73)</sup> Brunauer S., Emmett C., Teller E.J., — *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers* // J. of Am. Chem. Soc. 60(260) (1938) 309-319.

<sup>(74)</sup> Clause B., Garrot B., Cornier C., Paulin C., Simonot-Grange M.H., Boutros F., - *Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning* // Microporous and Mesoporous Materials, 25(1-3) (1998) 169-177.

## III.2. l'échange ionique dans les zéolithes :

### III.2.1. Échange ionique par voie aqueuse :

#### III.2.1.1. Généralité :

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés.

La première observation scientifique du phénomène d'échange d'ions a été faite en 1845 par deux chimistes anglais H. S. M. Thompson et J. Spence. En étudiant le mécanisme de la fertilisation des sols par le sulfate d'ammonium, ils constatèrent qu'en faisant passer une solution de ce sel dans une colonne de verre remplie de terre l'ammonium était absorbé et la solution contenait du sulfate de calcium : il y avait eu échange entre les cations calcium de la terre et les cations ammonium de la solution. Une étude semblable fut entreprise en 1850 par J. T. Way, qui montra la généralité du phénomène et remarqua que les quantités de cations échangés entre le solide et la solution sont équivalentes, et que certains ions sont plus fixés que d'autres. Toutefois, la première application pratique date de 1905, lorsque R. Gans, en Allemagne, prouva qu'il était possible d'« adoucir » les eaux naturelles, c'est-à-dire de remplacer les ions calcium et magnésium qu'elles contiennent par des ions sodium au moyen d'échangeurs naturels du type aluminosilicate ou zéolithe.

En 1934 apparurent des échangeurs artificiels de nature organique (charbon sulfoné de Liebknecht en Allemagne, résines phénolformol de I. B. A. Adams et E. L. Holmes en Grande-Bretagne). La première installation industrielle de déminéralisation d'eaux naturelles à utiliser ces composés fut inaugurée en Grande-Bretagne en 1937 <sup>(75)</sup>.

Une grande étape dans le domaine des échangeurs d'ions fut celle de 1942 avec la synthèse, aux États-Unis, par G. F. D'Alelio, des résines de polystyrène sulfoné échangeuses de cations, bientôt suivie, en 1949, de la synthèse des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique par Mc Burney.

---

<sup>(75)</sup> J-R. BENSON, D-J. WOO, « Polymeric Columns for liquid chromatography », in *Journ. of Chromatogr. Sci.*, vol. XXII, , Preston Publications, Niles (Ill.), sept. 1984 pp. 386-399.

Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs, et ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle les « résines échangeuses d'ions », dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'atteindre une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges, en même temps qu'un développement considérable était donné aux applications.

La principale application des échangeurs d'ions reste l'épuration de applications importantes sont la récupération de certains composés ioniques dans des milieux complexes, tels que les jus de fermentation, les solutions d'attaque de minerais. On a pu réaliser au moyen des échangeurs d'ions des séparations très difficiles qui étaient pratiquement impossibles par les autres méthodes : lanthanides, composés transuraniens, aminoacides, sucre, isotopes <sup>(76)</sup>.

#### III.2.1.2. L'échange ionique dans les zéolithes :

Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, on découvrit que les zéolithes ont une aptitude à subir des échanges cationiques notamment pour l'adoucissement de l'eau (fixation préférentielle de  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ ). Dès lors, il y a eu un intérêt grandissant pour l'étude de l'échange cationique dans les zéolithes, notamment pour leur utilisation dans les détergents ou elles peuvent remplacer les tripolyphosphates de sodium (TTP) pour l'adoucissement des eaux dures. En outre, le bon marché des zéolithes fait en sorte qu'elles sont utilisées dans le stockage des produits radioactifs <sup>(77)</sup>, étant donnée leur résistance considérable aux radiations et aux contraintes thermique. L'échange cationique modifie sensiblement les propriétés des tamis moléculaires et accroît leur activité catalytique.

Les tonnages utilisés dans l'échange ionique sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse <sup>(78)</sup>. Le tableau III.1 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

---

<sup>(76)</sup> B-A. BOLTO, L. PAWLOWSKI, *Wastwater Treatment by Ion Exchange*, E. & F. N. Spon, Londres, 1988.

<sup>(77)</sup> GT. Kerr, *La science* n° 143, Sept 1989, 48-53

<sup>(78)</sup> W. Schmidt, "*Handbook of porous solids*", Ed. F. Schüth, K-S-W. Sing, J. Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.

Tableau. I.5. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Réf.
Détergence	Zéolithes A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	(79)
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	(80)
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	(80)
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateur de pH	(80)

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèces divalentes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium. L'aluminium est l'hétéroélément le plus utilisé, sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), cations ammonium quaternaires ( $\text{R}_4\text{N}^+$ )) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée ; dans le cas des synthèses industrielles, les cations  $\text{Na}^+$  sont généralement les cations de compensation. L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température.

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes ; le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

(79) H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside Surfact. Det.*, 1996, 33, 385.

(80) A. Dyer, "An introduction to zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons Ltd, Bath Press, Bath, 1988.

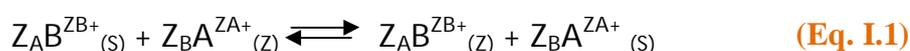
Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

### III.2.1.3. Aspect thermodynamique de l'échange ionique:

#### III.2.1.3.1. La réaction de l'échange ionique:

Il est admis que l'échange cationique dépend de la nature des cations en présence, de leur concentration en solution et du pH <sup>(81), (82)</sup>.

La réaction d'échange peut être représentée, à l'équilibre thermodynamique, par une équation stœchiométrique générale du type:



$Z_A$  et  $Z_B$  sont les charges des cations A et B et les indices Z et S indiquent les phases zéolithiques et solution.

L'application de la loi d'action de masse donne la constante d'équilibre  $K_a$  :

$$K_a = \frac{a_{B(Z)}^{Z_A} * a_{A(S)}^{Z_B}}{a_{B(S)}^{Z_A} * a_{A(Z)}^{Z_B}} \quad (\text{Eq. I.2})$$

$a_{A(S)}^{Z_B}$ ,  $a_{B(S)}^{Z_A}$ ,  $a_{A(Z)}^{Z_B}$  et  $a_{B(Z)}^{Z_A}$  sont les activités des ions A et B en solution et dans la zéolithe respectivement.

#### III.2.1.3.2. Isotherme de l'échange cationique:

##### III.2.1.3.2.1. Définition:

L'échange est caractérisé par la courbe d'isotherme d'échange qui rend compte de l'affinité de la zéolithe pour un ion donné B et représente l'évolution de la concentration  $C_{BZ}$  de l'ion B dans le solide en fonction de la concentration  $C_{BS}$  de l'ion B dans la solution.  $C_{BZ}$  et  $C_{BS}$  s'expriment en ions grammes par unité de volume du solide pour la première, de la solution pour la seconde.

##### III.2.1.3.2.2. Détermination de l'isotherme d'échange:

Une relation simple entre  $C_{BZ}$  et  $C_{BS}$  est obtenue moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Si on se place dans les conditions où l'échange et la solution sont idéaux et ne possède qu'un seul type de sites, la constante d'équilibre  $K_a$  s'écrit alors :

<sup>(81)</sup> R. LE Dred, « les surfaces des solides Minéraux » Soc. Fr. Miner Crist, 1982, 297.

<sup>(82)</sup> M. Barrer, A. Gkanelloupolos, J. Chem. Soc, 5A, 1970, 775.

$$K_a = \frac{C_{BS} * C_{AZ}}{C_{BZ} * C_{AS}} \quad (\text{Eq. I.4})$$

Avec  $C_{BZ} + C_{AZ} = C_Z$  et  $C_{AS} + C_{BS} = C_S$

$$K_a = \frac{C_{BS} [(C)_Z - C_{BZ}]}{C_{BZ} [(C)_S] - C_{BS}} \quad (\text{Eq. I.5})$$

Soit: 
$$C_{BZ} = \frac{1}{K_a} * \frac{C_{BS} * C_Z}{C_S * C_{BS} \left( \frac{1}{K_a} - 1 \right)} \quad (\text{Eq. I.6})$$

$C_{BZ}$  est une fonction homographique de  $C_{BS}$ .

Si on pose  $X_{BZ} =$  fraction ionique de l'ion B en solution égale  $\frac{C_{BS}}{C_S}$  et  $X_{BS} =$  fraction de l'ion B en zéolithe égale  $\frac{C_{BZ}}{C_Z}$ .

$$X_{BZ} = \frac{K_a * X_{BS}}{1 + (K_a - 1) * X_{BS}} \quad (\text{Eq. I.7})$$

On peut remarque que cette relation donnant l'équation (Eq I.7) est proche de la relation du type LANGMUIR-HINSHAW que l'ion obtiendrait en raisonnant en terme d'adsorption.

Si  $K_a > 1$  : le solide préfère l'ion B;

$K_a = 1$  : le solide a une affinité identique pour les deux ions.

$K_a < 1$  : le solide préfère l'ion A.

Si l'échange n'est pas idéal, la relation de l'équation (Eq I.7) s'exprime en termes de concentration et de coefficient d'activité. En regroupant ces derniers sous forme du coefficient  $\delta$ , on obtient:

$$X_{BZ} = \frac{\frac{K_a}{\delta} * X_{BS}}{1 + \left( \frac{K_a}{\delta} - 1 \right) * X_{BS}} \quad (\text{Eq. I.8})$$

Les choses se compliquent si les ions ne sont pas monovalents et s'il existe plusieurs catégories de sites possibles dans le solide. Dans ce cas, les prévisions théoriques ne sont plus possibles. Il est alors indispensable de faire appel à l'expérience pour déposer des courbes d'isothermes.

Le tracé de l'isotherme d'échange  $X_{B(Z)} = f(X_{B(S)})$  à concentration totale des cations constante va représenter donc les états d'équilibre du système hétérogène zéolithe-solution.

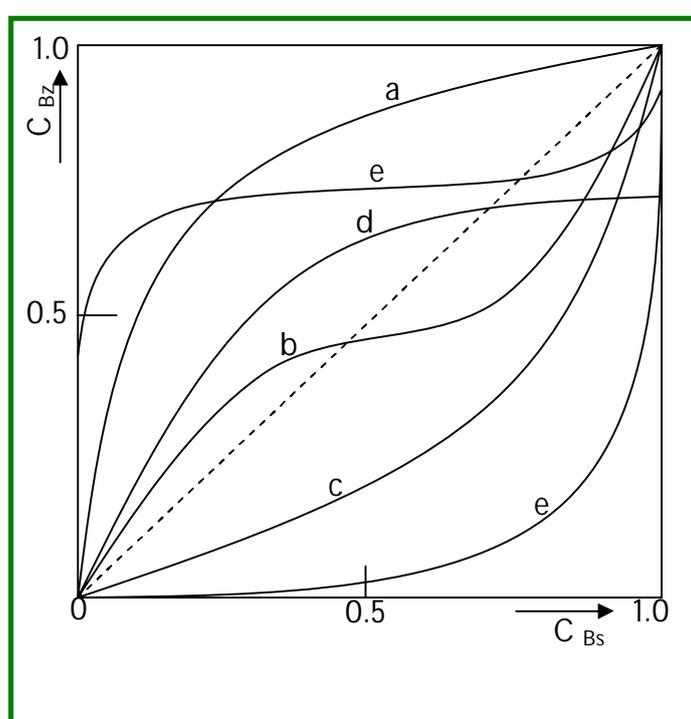
### III.2.1.3.2.3. Classification des isothermes d'échange:

Une classification des isothermes à été établie par BRECK <sup>(83)</sup>, qui permet de relier l'évolution des courbes à l'affinité relative des ions échangés pour la zéolithe.

La figure I.21 décrit les isothermes d'échange.

<sup>(83)</sup> D-W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974,771.

La courbe (a) représente une isotherme située au dessus de la diagonale induisant une préférence de la zéolithe pour le cation entrant, par contre, la courbe (c) représente la zéolithe ayant une affinité pour le cation sortant. Dans de nombreux cas, la sélectivité varie en fonction du taux d'échange. Ce qui respecte la forme sigmoïdale représentée par la courbe (b). Dans d'autre cas, l'échange total n'est pas atteint (courbe d) du fait que les cations compensateurs sont localisés dans des sites inaccessibles à l'échange. La courbe (e) représente un cas particulier ou l'échange se fait dans deux phases zéolithiques. Ainsi, il apparaît une boucle d'hystérésis, attribuée à l'existence d'une zone de non miscibilité à l'état solide, entre les formes  $A_Z$  et  $B_Z$  à la température à laquelle est réalisé l'échange <sup>(84)</sup>.



- Figure I.21. Classification des isothermes -

Selon plusieurs auteurs <sup>(85)</sup>, <sup>(86)</sup>, l'affinité des cations ainsi que le taux d'échange maximal sont déduits des rayons d'hydratation des cations. Il a été constaté qu'au dessus d'un rayon de 0.375 nm, il est difficile d'obtenir un taux d'échange de 100%. C'est surtout le cas des cations de métaux de transition et des cations multichargés formant des complexes hydratés ou hydroxylés qui par leurs tailles, ne peuvent pénétrer dans les petits canaux.

<sup>(84)</sup> D. Drummomnd, J, phy, Chem, 1983, 87, 1967.

<sup>(85)</sup> B. Coughlan, W-M. Carol, W-A-Me. Cann, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1977, 1, 73, 1612.

<sup>(86)</sup> A. Gray, J-T. Cobb, J. Catal.J. 36, 1975, 125.

### III.2.1.4. Aspect cinétique de l'échange cationique:

#### III.2.1.4.1. Aspect théorique:

Les études de l'échange cationique dans les zéolithes soulignent la complexité de ce phénomène <sup>(87)</sup>. En effet le milieu dans lequel évoluent les ions n'est pas invariant ; il intervient des variations de champs électroniques dans l'échangeur et de la force ionique dans la solution, de ce fait les ions peuvent subir des changements de leurs degrés d'hydratation. Pour éviter ces complexités, les auteurs se sont appliqués à étudier l'échange isotopique:



Où  $B^*$  est un isotope de  $B$  et  $Z$  la charpente aluminosilicate de la zéolithe. L'étude de la réaction citée auparavant permet d'avoir le coefficient d'autodiffusion ou self-diffusion qui caractérise la mobilité de l'ion  $B$ .

Les résultats de la cinétique d'échange montrent généralement une variation linéaire de la concentration en ions échangés en fonction de  $\sqrt{t}$  <sup>(88)</sup>. Cependant, si cette variation n'est pas observée, cela peut être expliqué par deux hypothèses:

Soit la vitesse de diffusion varie d'une cavité à une autre dans le cristal zéolithique <sup>(89)</sup>, ou le processus de diffusion est lié à une adsorption lente des cations dans les petites cavités <sup>(90)</sup>.

Dans la plupart des cas étudiés, on s'est attaché à relier le coefficient de la diffusion au coefficient d'interdiffusion avec certaines relations <sup>(91)</sup>. La mesure directe de la vitesse d'échange s'échange, puis en suivant l'évolution de la concentration de  $Na^+$  en fonction du temps pour ainsi calculer le taux d'échange. Il a été constaté que cette évolution est rapide au début de l'échange, puis elle tend vers une concentration limite.

#### III.2.1.4.2. Les étapes de la cinétique d'échange:

Il est admis que les réactions d'échange ionique entre une solution saline et une phase solide (zéolithe) échangeur d'ion se résume en cinq étape <sup>(92), (93)</sup>.

<sup>(87)</sup> E.Freud, C. Marcill Y, Revue de l'institut Français du période Mars-Avril, 1972

<sup>(88)</sup> E. Hopkins, H. W. LEVI, NaturW. 53500, 1966.

<sup>(89)</sup> E. Hopkins. H. W. LEVI, Natur FORSHn, 1968, 23, 813.

<sup>(90)</sup> Deluzarche, J-P. Hindermann, R. Kleffer, J. Chem. Res. S. 72, M. 1981, 934.

<sup>(91)</sup> A. Bengueddach, Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Oran, Algérie, 1978.

<sup>(92)</sup> Wenzel, Angew. Chem., B20, 1948, 225.

<sup>(93)</sup> G. Sugier, E. Freund, U. S. Patent 4 122, 110 I. F. P. 1978.

- Le transfert continu des ions de la solution vers la surface du solide ;
- La diffusion de ces ions au sein du solide;
- L'échange entre ces ions et ceux déjà présents dans le solide;
- La diffusion des ions du solide vers la surface;
- Le transfert des ions libérés de la surface du solide vers la solution.

Les processus déterminants de la cinétique d'échange se réduisent à deux étapes, si l'on considère que les étapes de transfert n'interviennent pas dans la détermination de la vitesse globale <sup>(91) (94) (95)</sup>.

D.W Breck <sup>(92)</sup> suggère que l'échange ionique est fonction de la diffusion des ions à l'intérieur de la structure cristalline; cependant, l'étape de diffusion, seule, est insuffisante pour expliquer toute la cinétique de la réaction d'échange <sup>(96) (97)</sup>. Ceci aurait été possible si les ions échangeables étaient situés dans un réseau régulier à canaux de grand diamètre.

L'étude de la vitesse de réaction considère qu'un cation entrant prend la place d'un cation sortant  $\text{Na}^+$ . Nous avons utilisé pour notre part, l'échange par des cations lourds  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

### III.2.2. Échange ionique par voie sèche :

Certains travaux ont porté sur les réactions d'échange par voie sèche ou encore appelé échange à " l'état solide " entre les zéolithes et d'autres phases cristallines.

Ainsi les études sur la réduction de Cu (II) sur mordénite échangées au cuivre ont encouragé les recherches sur les possibilités d'introduire des cations dans les zéolithes par échange à l'état solide <sup>(98)</sup>. Rabo et al. <sup>(99) (100)</sup> dans leurs travaux sur les occlusions salées dans les zéolithes ont décrit le remplacement des protons par les cations de sodium pour les zéolithes Y et les sels de chlorure à une température supérieure à 670°C.

---

<sup>(94)</sup> L. Ouldkadour, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Oran, Algérie 1978.

<sup>(95)</sup> G-E. Boyd, A-W. Adams, L- S. Myers, JACS, 1947, 69, 2836.

<sup>(96)</sup> N. Sebbar, A Bengueddach, 4<sup>ème</sup> journée de catalyse, Oran, Novembre, 1994.

<sup>(97)</sup> J-F. O'CONOR, R-P. Townsend, Northhamptom Square, London ECI VOHB 1984.

<sup>(98)</sup> A-A. Slinkin, M-I. Loktev, I-V. Michin, V-A. Plachtnik, A-L. Kmyachko, A-M. Rubinstein, Kinet. Katal, 1979, 20, 181.

<sup>(99)</sup> J. Rabo, M-L. Poutsman, G-W. Skeels, Proc. Int. Congr. On Catalysis, Miami Beach USA, Aug. J-H. HIGHTOWR ed. 1972, 1853.

<sup>(100)</sup> J-A. Rabo « Zéolithe Chemistry and Catalysis » Amer. Chem. Soc. ACS, Monograph.

D'autres travaux menés par CLEARFIELD et al. <sup>(101)</sup> ont mis en évidence par spectroscopie RPE l'échange effectif des cations par la voie sèche. Ils ont introduit certains métaux de transition comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  dans des zéolithes de types A, X, Y, sous leur forme protonée.

Laisée dans l'ombre pendant quelques années, l'étude de ce type d'échange a été reprise en détail au milieu des années 80, par KUCHEROV CI SLINKIN <sup>(102)</sup>, <sup>(103)</sup> et BEYER <sup>(104)</sup>, <sup>(105)</sup>. Plus récemment, l'échange ionique par cette voie a été étudié avec différentes zéolithes telles que la Y et la MOR sous leur forme sodique <sup>(106)</sup>.

L'échange par la voie sèche présente de nombreux avantages <sup>(107)</sup>, <sup>(108)</sup>. Ainsi il se fait plus facilement que par la voie aqueuse. Ce mode permet d'éviter l'utilisation d'un large volume de la solution aqueuse des sels correspondants et qui nécessite un contrôle fréquent du pH pour éviter l'hydrolyse des sels considérés. Une telle hydrolyse peut conduire à une déposition d'oxyde ou des hydroxydes dans les cristallites zéolithiques. Par ailleurs, pour atteindre des taux d'échanges élevés dans le cas de l'échange par voie aqueuse, le processus entier doit être répété à plusieurs reprises.

Enfin, l'échange par la voie sèche s'est avéré être la seule méthode convenable d'incorporation des cations qui s'entourent en milieu aqueux d'une sphère d'hydratation empêchant leur pénétration dans les pores zéolithiques.

---

<sup>(101)</sup> A. Clearfield, C-H. Saldarriaga, R-C. Buckley, Proc. 3<sup>th</sup> Int. Conf. On Molecular Sieves, Switzerland, J.B. Uytterhoeven ed, 1973, 241.

<sup>(102)</sup> A-V. Kucherov, A-A. SLINKIN, Zeolites 5, 1985, 320.

<sup>(103)</sup> A-V. Kucherov, A-A. Slinkin, Zeolites 8, 1988, 110.

<sup>(104)</sup> H-K. Beyer, H-G. Karge, G. Borre Ly, Zeolites, 8, 1988, 79.

<sup>(105)</sup> H-G. Karge, H-K. Beyer, « Zéolithe Chemistry and Catalysis », P-A. Jacobbs et al. Ed., Amsterdam, 1991, 43.

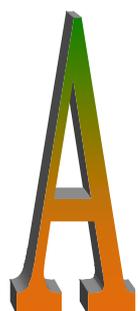
<sup>(106)</sup> M-L. Occelli, H. Kessler, « Synthèse of porous materials » M. Dakker in New York. Basel, HongKong, 1997, 335-340.

<sup>(107)</sup> D. Sholl, S. Fichtorn, A. Kristin, Phys. Rev. Lett, 79 (19), 1997, 3569-3572.

<sup>(108)</sup> P. Nguyen, Nguyen, Thèse de doctoral, Institut national polytechnique de GRENOBLE, 1992.

- ✂ Introduction
- ✂ I. Synthèse des zéotypes et Caractérisations
- ✂ I.1. Matériaux MCM41
- ✂ I.1.1. Les sources de réactifs
- ✂ I.1.2. Mise en œuvre de la synthèse
- ✂ I.1.3. Mode opératoire
- ✂ I.1.3.1. Définition et rôle du tensioactif :
- ✂ I.2. Technique de caractérisation des MCM-41
- ✂ I.2.1. Microscopie optique et microscopie à balayage
- ✂ I.2.2. Diffraction des rayons X
- ✂ II. Les polluants
- ✂ II.1. Introduction
- ✂ II.2. Les métaux lourds dans les déchets
- ✂ II.2.1. La présence de métaux lourds dans les déchets
- ✂ II.2.1.1. Les déchets industriels
- ✂ II.2.1.2. Les déchets ménagers
- ✂ II.2.2. Le traitement des métaux lourds dans les déchets
- ✂ II.2.2.1. L'incinération
- ✂ II.2.2.2. La thermolyse
- ✂ II.2.2.3. Difficultés des traitements thermiques
- ✂ II.3. Le plomb
- ✂ II.4. Le cadmium
- ✂ III. Piégeage des métaux Plomb et Cadmium par des MCM-41 fonctionnalisés
- ✂ III.1. Caractérisation
- ✂ III.1.1. Diffraction des rayons X :
- ✂ III.1.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET)
- ✂ III.1.3. Échantillon MCM-41 :
- ✂ III.1.4. Microscopie électronique à balayage
- ✂ III.1.5. Élimination des métaux lourds plomb et cadmium
- ✂ III.1.5.1. Épuration des polluants en bout de chaîne
- ✂ III.1.5.1.1. Préparation des solutions de plomb et de cadmium
- ✂ III.1.5.1.1.2. Description des essais d'adsorption
- ✂ III.1.5.2. Effet du pH
- ✂ III.1.5.3. Effet de la masse
- ✂ III.1.5.4. Effet du temps de contact

# Introduction



u vu de l'intérêt grandissant de la structure et de la texture du matériau mésoporeux, de par son diamètre moyen des pores assez important et sa surface spécifique très grandes des MCM-41, Les matrices MCM-41 sont tout à fait bien adaptées au piégeage/élimination des polluants, de plus en plus volumineux, rejetés par les industries. En modifiant les conditions de synthèse, il est possible d'augmenter la taille des pores, mais en contrepartie la diminution du ratio  $H_2O/C_{16}TMAOH$  génère une quantité importante de produit brut, donnant ainsi un rendement important de MCM-41. C'est pour toutes ces raisons, que nous avons choisi ce type de matériaux inorganiques organisés,

qui présentent l'énorme avantage de proposer une grande variété de diamètres de pores. Il nous faut donc synthétiser un matériau mésoporeux adapté à nos contraintes instrumentales et qui permet de répondre à nos impératifs de pouvoir les utiliser comme adsorbants. La famille des M41S, et plus particulièrement le sous-groupe des MCM-41, répond à nos attentes par les tailles de pore accessibles d'une part, et aux impératifs liés aux mesures de la surface spécifique et la distribution moyenne des pores d'autre part. La MCM-41 présente par conséquent une texture et structure très attractifs pour espérer piéger le maximum de polluants sans gradient de concentration.

C'est en partie pour cette raison, que nous nous sommes penchés sur la synthèse de ce type de matériau. Pour les polluants, notre travail a été axé sur le piégeage des polluants types plomb et Cadmium, qui sont peu solubles dans l'eau et qui sont rejetés dans la nature par plusieurs procédés : Plomb et cadmium: Le plomb pénètre dans l'environnement à partir des sources naturelles des rejets ou des sources anthropiques.

- Les sources naturelles peuvent être :
  - Le processus de désagrégation des roches sédimentaires à base de Pb ;
  - Les poussières de Silicates, les aérosols chlorés volcaniques, les aérosols de sels marins, les fumées météoriques et le plomb provenant de la désintégration du radon sont à l'origine de la formation de la particule de Pb aéroportée.
- Les sources anthropiques sont liées aux émissions du Pb inorganique dans l'atmosphère suite à la combustion du Plomb tétraéthyle utilisé comme additif dans les carburants et aux émissions provenant des industries chimiques, des activités minières, des huiles de vidange, d'imprimeries, etc.

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir des :

- Les sources naturelles : par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.
- Les sources anthropiques peuvent être :
  - les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, etc.
  - l'élimination des déchets solide ;
  - le transport.

## I. Synthèse des zéotypes et Caractérisations:

### I.1. Matériaux MCM41 :

#### I.1.1. Les sources de réactifs :

Les principaux réactifs utilisés dans ce travail sont rassemblés dans le tableau II.1. Ce dernier regroupe les sources d'éléments constitutifs de la charpente (Si, Al), celles d'agent minéralisateur utilisé pour les synthèses en milieu basique ainsi que les divers tensioactifs employés.

Les différentes solutions qui ont permis d'ajuster le pH de synthèse, ont été préparées à partir :

- d'acide chlorhydrique (36 % dans H<sub>2</sub>O, Prolabo) ;
- d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28 % dans H<sub>2</sub>O, Fluka) ;
- de chlorure d'ammonium (99 %, Prolabo).

Dans tous les cas, le solvant employé est de l'eau distillée et déminéralisée.

#### I.1.2. Mise en œuvre de la synthèse :

La synthèse est réalisée généralement à température ambiante, en récipient ouvert. Les béchers utilisés sont en polypropylène. La synthèse se fait sous agitation. Le solide obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air ou à l'étuve à 80°C pendant 16 heures. Pour un traitement hydrothermal post-synthèse, le chauffage se fait soit en flacon de polypropylène fermé, installé dans un bain-marie à 70 °C, soit sous pression autogène dans des autoclaves cylindriques en acier inoxydable, placés dans des étuves à la température désirée (110-200°C). L'autoclave contient une chemise en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Tableau II.1 : Les principaux réactifs utilisés.

Source	Réactif	Spécification	Origine
Silicium	Solution de silicate de sodium	29,25 % SiO <sub>2</sub> , 8,86 % Na <sub>2</sub> O, 61,88 % H <sub>2</sub> O	Crosfeld Chemicals
Aluminium	Aluminate de sodium	56 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 37 % Na <sub>2</sub> O, 7 % H <sub>2</sub> O	Carlo-Erba Prolabo
Anions hydroxyles	Soude en pastilles	> 98 % NaOH	Prolabo
Tensioactifs	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	H <sub>2</sub> O ~ 98 % C <sub>16</sub> TMABr	Fluka

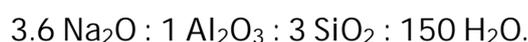
### I.1.3. Mode opératoire:

La préparation du gel se fait de la manière suivante :

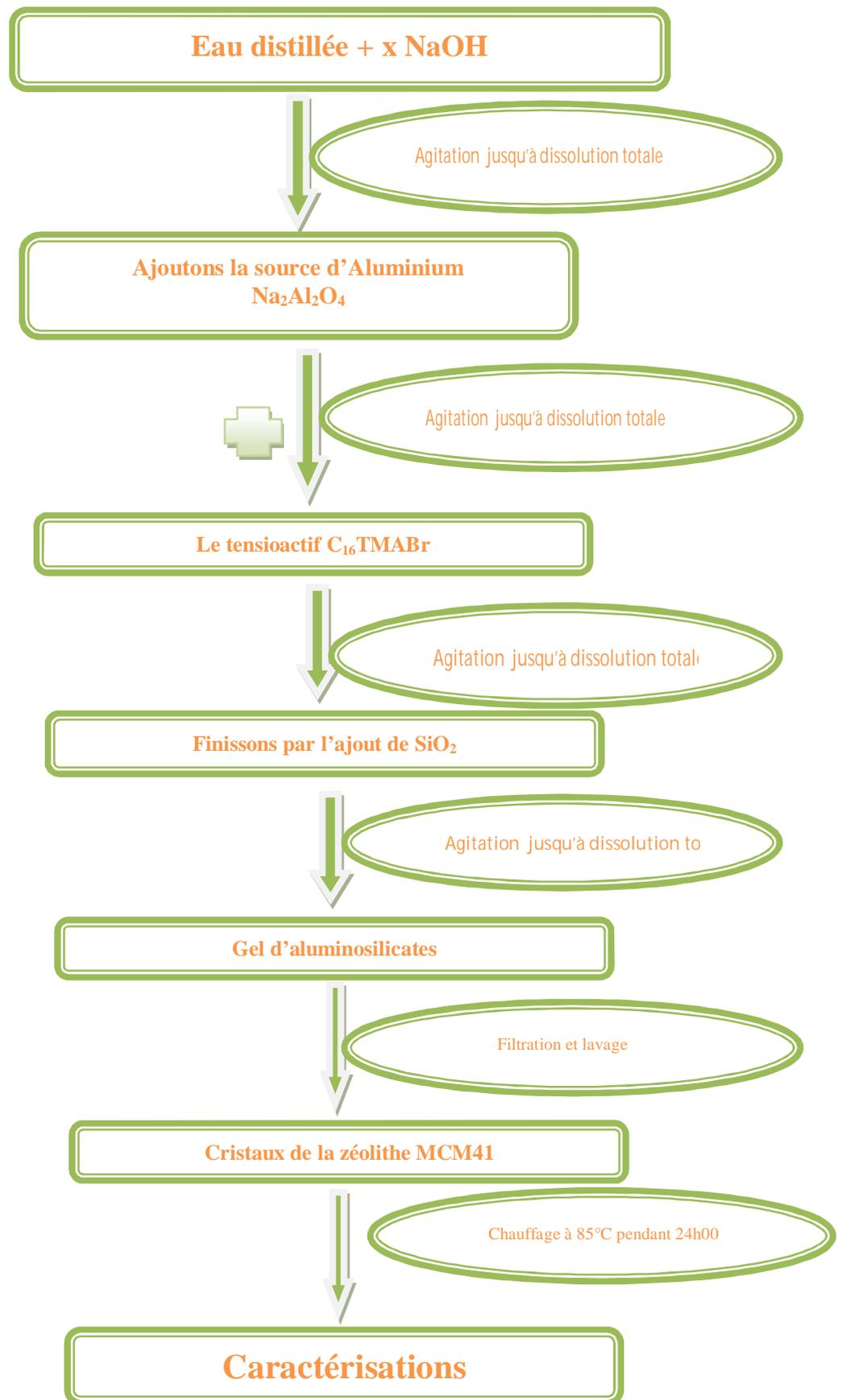
(1) De l'eau distillée et de l'hydroxyde de sodium (Merck) sont mélangés et laissés sous agitation jusqu'à dissolution totale.

On prépare une solution par le mélange de la première préparation (1) avec l'aluminate de sodium NaAlO<sub>2</sub>, (dissolution rapide).

On ajoute le tensioactifs C16TMBR (toujours sous dissolution rapide); Les sources d'aluminium et de silice sont mélangées sous agitation d'une durée de 24 heures et afin d'obtenir un gel homogène de composition molaire :



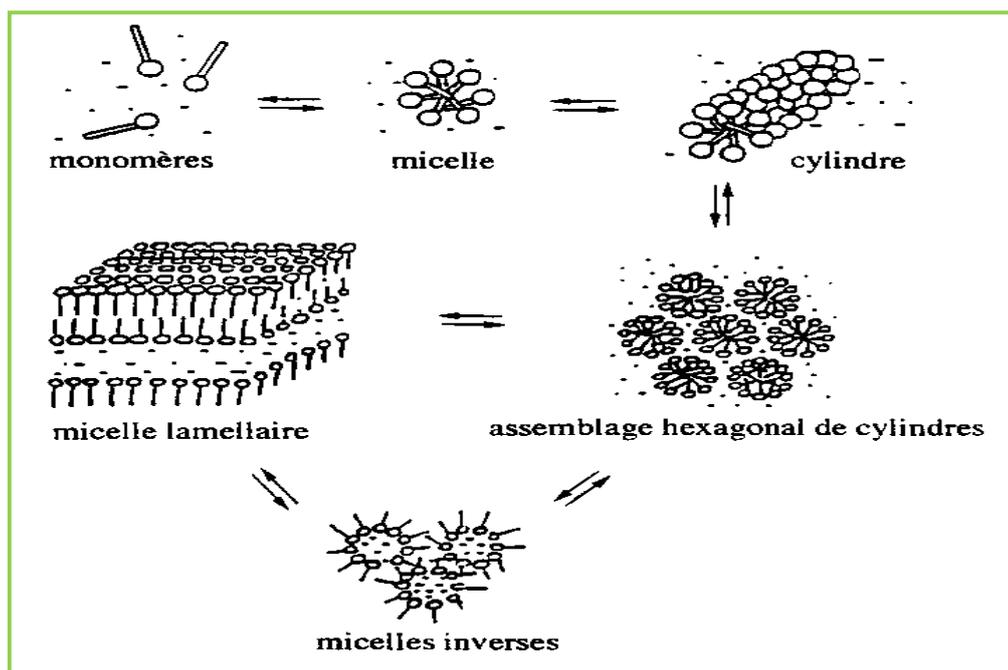
Le mélange réactionnel est placé dans un flacon en polypropylène et la cristallisation se fait à 90 °C pendant 24 heures. Après chauffage, le produit est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée ; il est ensuite séché dans une étuve à 90 °C. Ce procédé est schématisé sur la figure II.1.



Où ;  $x = 1$  ou  $\frac{1}{2}$  -2 Figure II.1. Schéma du procédé de synthèse de la zéolithe MCM-41 -

## I.1.3.1. Définition et rôle du tensioactif :

Les tensioactifs possèdent un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils sont composés de deux groupements avec des polarités et des solubilités différentes (109). Une partie, peu polaire, présente un caractère hydrophobe ou lipophile, tandis que l'autre partie, plus polaire, a un caractère hydrophile. Le classement des tensioactifs est fondé sur la nature de leur partie hydrophile. On distingue ainsi les tensioactifs cationiques, anioniques et neutres. Une solution aqueuse micellaire peut être considérée comme un milieu biphasique. En effet, à partir d'une certaine concentration en tensioactif appelée concentration micellaire critique (CMC), les parties lipophiles s'associent entre elles pour former des micelles (Figure II.2). Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la taille et la forme des micelles évoluent. Au-delà de la CMC, les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques et très monodispersées en taille, sur un vaste domaine de concentration. Lorsque la concentration augmente, il y a formation de bâtonnets de micelles. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe à des arrangements hexagonaux de micelles cylindriques, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau en micelles inverses.



- Figure II.2 : Évolution de la structure d'une solution eau-tensioactif (24). -

A titre d'exemple, le tableau II.2 indique les différentes configurations du bromure d'hexadécyltriméthylammonium dans l'eau ( $C_{16}TMABr$ ), en fonction de sa concentration.

L'arrangement micellaire peut être modifié par de nombreux facteurs, comme par exemple la température, la force ionique du milieu ou la polarisabilité du contre-ion. Lors de la

formation de la phase MCM-41, la présence de la matrice silice ou silice-alumine influence également de façon importante l'organisation micellaire <sup>(110)</sup>.

**Tableau II.2 :** Différentes configurations de C<sub>16</sub>TMABr dans l'eau, en fonction de la concentration en tensioactif, à 25 °C.

% en poids de C <sub>16</sub> TMABr	Configurations
0,03 – 11	Micelles sphériques
11 – 20,5	Micelles cylindriques
26 – 65	Arrangement hexagonal de micelles cylindriques (H <sub>1</sub> )
> 65	Arrangement cubique (C), puis phase lamellaire (L <sub>α</sub> )

---

<sup>(109)</sup> JARONIEC M., KRUK M., SHIN H-J., RYOO R., SAKAMOTO Y., TERASAKI O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 48, 127.

<sup>(110)</sup> MOKAYA R., *Journal of catalysis*, 2000, 193, 103.

## I.2. Technique de caractérisation des MCM-41 :

### I.2.1. Microscopie optique et microscopie à balayage :

L'observation au microscope optique permet de déterminer la taille et la forme des cristaux et de déceler la présence éventuelle de matière amorphe. Nous avons principalement employé cette technique pour mettre en évidence les différences entre les phases lamellaire hexagonale formées. Le microscope été relié à un appareil photo, afin de pouvoir imprimer des photographies.

Une observation par microscopie électronique à balayage permet une caractérisation plus fine que la microscopie optique. L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL 30. L'échantillon est déposé sur un support recouvert d'un ruban adhésif double face puis recouvert d'une fine couche de graphite. Les échantillons sont ensuite métallisés (10 à 20 nm d'or) sous vide, par pulvérisation cathodique, afin de rendre la surface des cristallites conductrices.

### I.2.2. Diffraction des rayons X :

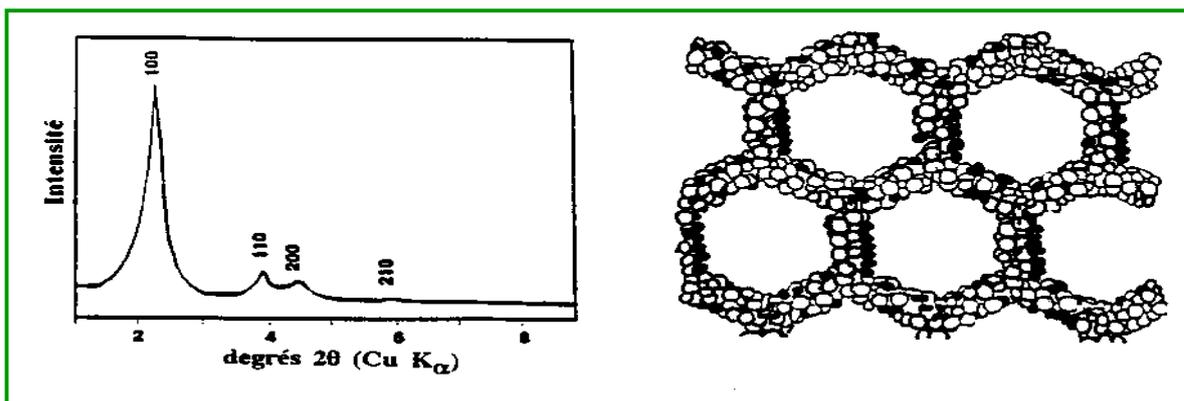
Les échantillons ont été systématiquement analysés par diffraction de rayons X. L'appareil utilisé est un diffractogramme PHILIPS PW 1800 à fente variable, utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), sous une tension de 40 KV et une intensité de 50 mA. Les enregistrements des diagrammes de poudre sont effectués en mode réflexion, sur un intervalle d'angle  $2\theta$ , variant de 1 à 50 degrés, par pas de 0,02 avec un temps de comptage d'une seconde pour les précurseurs et un domaine angulaire  $2\theta$ , variant de 1 à 10 degrés, par pas de 0,01 degré, avec un temps de comptage d'une seconde pour les solides mésoporeux obtenus. Les échantillons sont déposés sur un support plan (~ 300 mg). Pour pouvoir comparer l'intensité du premier pic de diffraction (hauteur du pic) de différents échantillons, ces derniers sont déposés sur un support plan (même volume diffractant) et les diffractogrammes sont enregistrés successivement.

L'identification des phases est réalisée à l'aide du logiciel PHILIPS APD 1700 version 4.0, en utilisant la bande de données du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data)

Le diffractogramme de rayons X de la phase MCM-41 est tout à fait particulier, car contrairement à ceux des zéolithes, il présente peu de pics, ces derniers étant situés aux bas angles. Les raies observées sont relativement larges, mais bien définies. Comme le montre la figure 2.2., le diffractogramme de rayons X se caractérise par la présence d'une raie intense à

une distance interréticulaire supérieure à 30 Å et correspondante au plan (100). Elle est accompagnée de quelques pics beaucoup moins intenses correspondant aux plans (110), (200) et (210). Ces différents pics s'indexent dans un système hexagonal.

L'absence de pics aux grands angles et parallèlement la présence d'une large bosse vers 20-25 ° (2θ) qui est généralement attribuée à de la silice amorphe, semble indiquer l'absence d'organisation au sein de la charpente. La bosse vers 20-25 ° correspond donc à une propriété intrinsèque de la phase MCM-41.



- **Figure II.3** : Diffractogramme de rayons X de la phase MCM-41 et une représentation schématique de la structure suivant [001] –

Des études sur l'adsorption d'eau <sup>(111)</sup> ou de certaines molécules organiques dans la phase MCM-41 conduit à une nette diminution d'intensité des pics de diffraction de rayons X. Par contre, après recalcination du matériau, c'est-à-dire élimination de l'adsorbat, on retrouve un diffractogramme similaire à celui obtenu avant adsorption. Ce phénomène a été attribué à la différence de densité électronique entre la charpente silicique et le composé qui est contenu dans les pores :  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{silicate}} - \epsilon_{\text{adsorbat}}$  <sup>(112)</sup>. La diminution d'intensité des pics est d'autant plus importante que  $\Delta\epsilon$  est faible.

<sup>(111)</sup> ALVES M., PASTORE H.O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 47, 397.

<sup>(112)</sup> LEE C.W., AHN D.H., WONG B., HWANG J.S., PARK S.E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45, 587.

## II. Les polluants :

### II.1. Introduction :

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples », à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds, et continu à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants <sup>(113)</sup>.

### II.2. Les métaux lourds dans les déchets :

#### II.2.1. La présence de métaux lourds dans les déchets :

Les métaux lourds se trouvent dans les différentes catégories de déchets : déchets industriels évidemment, mais aussi déchets ménagers. Les déchets de métaux ne sont pas les seuls concernés puisqu'on retrouve les éléments en trace dans pratiquement tous les compartiments de déchets ménagers.

##### II.2.1.1. Les déchets industriels :

Les métaux lourds se trouvent de façon évidente dans les déchets industriels, avec une hiérarchie entre secteurs. Il y a les secteurs émetteurs directs, qu'il s'agisse de raffinage de métaux, de la métallurgie de l'acier, de la chimie... ; les secteurs utilisateurs de métaux lourds : huiles usagées, huiles industrielles (cadmium, plomb), tannerie (mercure), textiles (cadmium...), pneumatique (cadmium...) ; et les sous-produits industriels divers (solvants, déchets de peinture, rebuts de coupe ou d'utilisation...). La composition chimique des différents déchets industriels est évidemment très variable selon les produits <sup>(113)</sup>.

---

<sup>(113)</sup> Rapport d'information n° 261 (2000-2001) de M. Gérard MIQUEL et plusieurs de ses collègues, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech., déposé le 5 avril 2001

## II.2.1.2. Les déchets ménagers :

La production globale d'ordures ménagères est de 26 millions de tonnes, soit 434 kg par habitant et par an. Les métaux représentent 4,1 % du total, et les métaux hors aluminium et hors emballage 1 %. Les métaux lourds se trouvent principalement dans cette fraction. Principalement seulement, car, en vérité, les métaux lourds, éléments naturels se retrouvent dans tous les compartiments des déchets : les papiers, les plastiques, les putrescibles (les poissons), et surtout les « éléments fins », c'est-à-dire les éléments inférieurs à 2 cm dans lesquels on trouve beaucoup de métaux lourds : les piles (au mercure et au cadmium), les capsules de surbouchage (au plomb), les débris de lampes et de thermomètres (au mercure) ainsi que, cités expressément par l'ADEME, « les amalgames dentaires (parmi les déchets de cabinets dentaires) » <sup>(113)</sup>.

Tableau II.3. La répartition physico chimique par élément est donnée dans les deux tableaux ci-après :

Catégorie	Part de Plomb (%)	Part de Cadmium (%)
Teneur moyenne dans les ordures ménagères	795 mg/ kg MS	4 mg/kg MS
Déchets putrescibles	4	12
Papiers	1	5
Cartons	< 1	3
Complexes	< 1	< 1
Textiles	< 1	5
Textiles sanitaires	< 1	< 1
Plastiques	3	37
Combustibles	< 1	13
Verres	11	8
Métaux	64	10
Incombustibles	14	5
Déchets ménagers spéciaux	< 1 **	1 *
TOTAL .....	100	100

MS : matière sèche

	Toutes ordures ménagères confondues	Eléments fins	Combustibles non classés	Textiles
Plomb	795	931	184	99
Cadmium	4	4,5	14	6,8

- **Tableau II.4.** Composition physico chimique des ordures ménagères (en mg/kg de matière sèche) Sélection de quelques types de déchets -

## II.2.2. Le traitement des métaux lourds dans les déchets :

### II.2.2.1. L'incinération :

Hors traitement, valorisation et recyclage, les métaux lourds étaient jusque là traités selon les deux procédés principaux : la mise en décharge et l'incinération <sup>(114)</sup>. Ces deux procédés libèrent les métaux lourds contenus dans les déchets soit par ruissellement entraînant des quantités de métaux solides ou lixiviation (dans le cas de la mise en décharge), soit par émissions aériennes (gaz) ou de rejets dans les mâchefers (dans le cas de l'incinération).

Avec les restrictions posées à la mise en décharge, bientôt réservée aux seuls déchets ultimes ne pouvant faire l'objet d'une valorisation, l'incinération est aujourd'hui le mode courant de traitement des déchets ménagers.

L'incinération comme tout traitement thermique dégage des métaux lourds en proportions variables. Quelle que soit la technique utilisée - incinération, lit fluidisé, thermolyse- le flux d'éléments traces se partage en trois parties :

- une partie sous forme gazeuse dans les gaz de combustion,
- une partie sous forme solide ou liquide dans les cendres volantes,
- une partie sous forme solide ou liquide dans le mâchefer et sur les parois du four.

Au cours du refroidissement, les gaz se condensent et les cendres se solidifient.

<sup>(114)</sup> <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41513.html>

Les effluents gazeux chargés de poussières se scindent en deux en passant par le système d'épuration, une partie allant vers le système de traitement des effluents liquides et solides, une autre partie étant rejetée dans l'atmosphère. Plusieurs éléments interviennent pour modifier ce partage entre ces trois flux, et augmenter notamment la part rejetée dans l'atmosphère. Outre le processus de refroidissement, la turbulence des gaz de combustion, la taille des particules..., la température est l'élément clé du processus ; les effets étant évidemment variables selon les métaux (en fonction de la température de fusion et de vaporisation des métaux. La réduction de température favorise la condensation. L'augmentation de température favorise la vaporisation. La répartition entre les trois fonctions est variable selon les métaux. Le processus et les indications sur le partage s'établissent comme il est indiqué ci-après :

Cheminement d'un élément trace			Répartition		
Gaz cheminée (A)				Plomb	Cadmium
			Gaz (A)	1%-5%	12%
Epuration des gaz			Résidus/ Cendres (B)	12%-37%	12%
		REFIOM	Mâchefer	58%-87%	76%
		(B)	(C)		
gaz de combustion	Dépoussiérage		Total	100 %	100 %
	Cendres volantes				
Chaudière					
incinération					
Apport déchet		Apport déchet			

REFIOM : résidus de fumées d'incinération d'ordures ménagères

- **Tableau II.5.** Répartition des métaux lourds dans une UIOM<sup>(114)</sup> -

Depuis les efforts de réduction des émissions polluantes dans de nombreuses activités, le secteur des déchets est aujourd'hui une source importante d'émission de polluants atmosphériques. L'importance relative croît au fur et à mesure que les autres sources d'émission régressent, voire disparaissent.

	Emissions totales en tonnes (a)	Emissions industrielles totales (b)	Traitement des déchets	Part des déchets dans émissions totales(c/a)	Part des déchets dans émissions industrielles(c/b)
Cadmium (Cd)	14	12	4,7	33,6 %	39,4 %
Plomb (Pb)	1.190	357,5	72,7	6,1 %	20,3 %

- **Tableau II.6.** Émissions atmosphériques totales de métaux lourds (Algérie 2008)-

L'enjeu de la réduction d'émissions des métaux lourds est évidemment capital pour l'avenir et la pérennité de la technique. Trois observations doivent être rappelées à ce stade. Tout d'abord, toutes les techniques de traitement thermique sont-elles égales face au risque métaux lourds ?

#### II.2.2.2. La thermolyse :

Le comportement des métaux lors de traitements thermiques dépend de leur nature (chimique et physique), et de leur environnement (température, atmosphère, temps de séjour...).

*Lors d'une incinération*, l'atmosphère est oxydante et les températures atteintes sont comprises entre 750 et 1000°C. Les métaux peuvent réagir avec des composés issus de l'incinération des déchets pour former des oxydes, chlorures, sulfates, métalliques. Les métaux contenus dans les déchets vont donc se retrouver répartis de manière variable en trois flux : dans les mâchefers, dans les poussières récoltées au niveau traitement des fumées ou entraînés dans les fumées. La répartition de ces métaux dans ces trois flux dépend, outre de leur nature, formes physique et chimique, de la nature des déchets qui les contiennent ainsi que des paramètres opératoires des fours (température, composition de l'atmosphère et régime *hydrodynamique*).

*Lors d'une thermolyse*, l'atmosphère est réductrice et les températures sont comprises entre 450 et 600°C. Dans ces conditions, les métaux sont décapés de toute substance organique (peintures, vernis, isolants...) et restent sous la forme métallique ou oxyde. En présence de quantités appréciables de composés chlorés dans les déchets, la chloruration des métaux peut être évitée grâce à l'addition de chaux ou de calcaire lors de la thermolyse (le chlore pouvant alors être purgé par simple lavage du coke).

Le mercure et le cadmium (en moindres quantités) peuvent être entraînés par les gaz de thermolyse. C'est la raison pour laquelle le système d'épuration des fumées de gaz de thermolyse est pourvu d'une petite unité de traitement au charbon actif.

Les autres métaux sont donc récupérés à l'état métallique (ou combiné dans leur état initial) avec le coke de thermolyse. La séparation mécanique de la fraction minérale permet de récupérer les métaux présents tout en produisant un combustible solide en partie décendré. Ces métaux sont de qualité et peuvent rejoindre le circuit valorisation mitrailles (ferreux et non-ferreux) <sup>(114)</sup>.

### II.2.2.3. Difficultés des traitements thermiques :

L'importance des métaux lourds dans les déchets détermine les conditions d'utilisations finales des résidus, en particulier des mâchefers.

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (3 millions de tonnes par an) sont classés en trois catégories suivant trois filières possibles : les mâchefers « V », valorisables ; les mâchefers « M », qui doivent passer par une phase de maturation ; les mâchefers « S » qui doivent être stockés au centre d'enfouissement technique.

Les limites entre ces catégories sont basées sur un test de lixiviation et le respect de seuils d'éléments traces dont les trois principaux métaux lourds : plomb, mercure, cadmium.

Éléments (extraits)	Mâchefer V	Mâchefer M	Mâchefer S
Plomb	< 10 mg/kg	< 50 mg/kg	> 50 mg/kg
Cadmium lixiviable	< 1 mg/kg	< 2 mg/kg	> 2 mg/kg

- **Tableau II.7.** Catégories de mâchefers en fonction de leur potentiel polluant -

Enfin, il n'y a pas de solution miracle aux rejets de métaux lourds par l'incinération.

Le dégagement de métaux lourds n'est que l'une des pollutions atmosphériques : il y en a d'autres : poussières, acides, composés chlorés tels que dioxine et furanes. Les pouvoirs publics, comme les industriels, cherchent à limiter ces pollutions.

Or, ces objectifs peuvent être complémentaires (poussières/métaux lourds) ou contradictoires. Pour simplifier, on peut admettre que la réduction des émissions chlorées type dioxine nécessite des hautes températures et de longs temps de résidence dans le

foyer, tandis que la réduction des émissions de métaux lourds nécessite des températures pas trop élevées afin d'éviter la vaporisation.

Il n'y a donc pas de solution unique. et donc une des solutions que nous préconisons c'est étudier le pouvoir adsorbant de matériaux synthétiques comme les mésoporeux MCM-41 fonctionnalisés dans le traitement de ces métaux lourds (élimination, piégeage et autres).

Quatre métaux lourds sont donc concernés par la réglementation en raison de leur toxicité : le plomb, l'arsenic, le cadmium et le nickel. Ces composés se retrouvent principalement sous forme particulaire dans l'atmosphère. La directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant fixe les valeurs cibles suivantes (moyennes annuelles).

### II.3. Le plomb :

Le plomb fait partie de la grande famille des métaux lourds. Il est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Le plomb est un des métaux les plus mesurés dans l'environnement. Du fait de son interdiction dans les carburants depuis 2000, les concentrations de l'air en plomb ont fortement baissé lors des dix dernières années. Depuis, le plomb est donc principalement émis par le secteur industriel (métallurgie, production de matériaux et utilisation de minéraux non métalliques). La principale voie d'absorption du plomb par l'organisme est digestive, par le lait, l'eau et les boissons. Les écailles de peinture, les poussières présentes en milieu domestique peuvent être ingérées par les jeunes enfants (2 à 3 ans) par portage main bouche. L'absorption pulmonaire peut jouer un rôle important pour les expositions professionnelles ou pour les personnes vivant sous les rejets atmosphériques d'entreprises polluantes, puisque 20% à 30% du plomb inhalé est absorbé par l'organisme. La toxicité causée à long terme par le plomb est communément appelée « saturnisme ». Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire. Le CIRC a classé le plomb et ses dérivés inorganiques parmi le groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'homme) <sup>(115)</sup>.

<sup>(115)</sup> Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10 Oran, 27 - 28 novembre 2010

## II.4. Le cadmium :

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Les émissions anthropiques du cadmium sont dues à l'utilisation de combustibles minéraux solides, à la combustion du fioul lourd, à l'incinération des déchets ainsi qu'à la combustion de la biomasse. La production de zinc est aussi une industrie émettrice de cadmium. Les deux principales voies d'absorption sont l'inhalation et l'ingestion. Par voie pulmonaire, une fraction du cadmium se dépose le long du tractus respiratoire en fonction de la taille des particules et selon l'hydrosolubilité des composés (les sels les plus solubles : chlorures et oxydes sont absorbés à environ 90-100 % et les sulfures à hauteur de 10 %). Cette absorption peut se poursuivre pendant plusieurs semaines, même après une inhalation unique. Par voie digestive, l'absorption est d'environ 5%. Le cadmium se concentre principalement dans le foie et les reins (entre 50 % et 70 % de la charge totale). L'exposition chronique au cadmium entraîne l'apparition d'une néphropathie irréversible pouvant évoluer vers une insuffisance rénale. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le cadmium parmi le groupe 1 : « l'agent (ou le mélange) est cancérigène pour l'homme » (1993). En effet, différentes études réalisées en milieu professionnel, et correspondant à des expositions par inhalation, ont montré une augmentation significative de la mortalité par cancer pulmonaire <sup>(116)</sup>.

## III. Piégeage des métaux Plomb et Cadmium par des MCM-41 fonctionnalisés :

Dans cette partie nous présentons les propriétés d'échange des cations  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , de la zéolithe MCM-41.

Les réactions d'échange sont effectuées dans des flacons en polypropylène. Le volume de la solution est de 100 ml, on introduit une quantité de 500 mg de zéolithe. L'ensemble solution – zéolithe est soumis à l'agitation pour homogénéiser les solutions à une température de 25 °C. Pour la température 60 °C, l'échange est effectué dans un système à reflux.

La zéolithe MCM-41 subit deux échanges par l'acétate de plomb et chlorure de cadmium pour une durée de six heures.

<sup>(116)</sup> Cadmium et ses dérivées - INERIS –DRC-01-25590-00DF249.doc, Version N°2-3-février 05

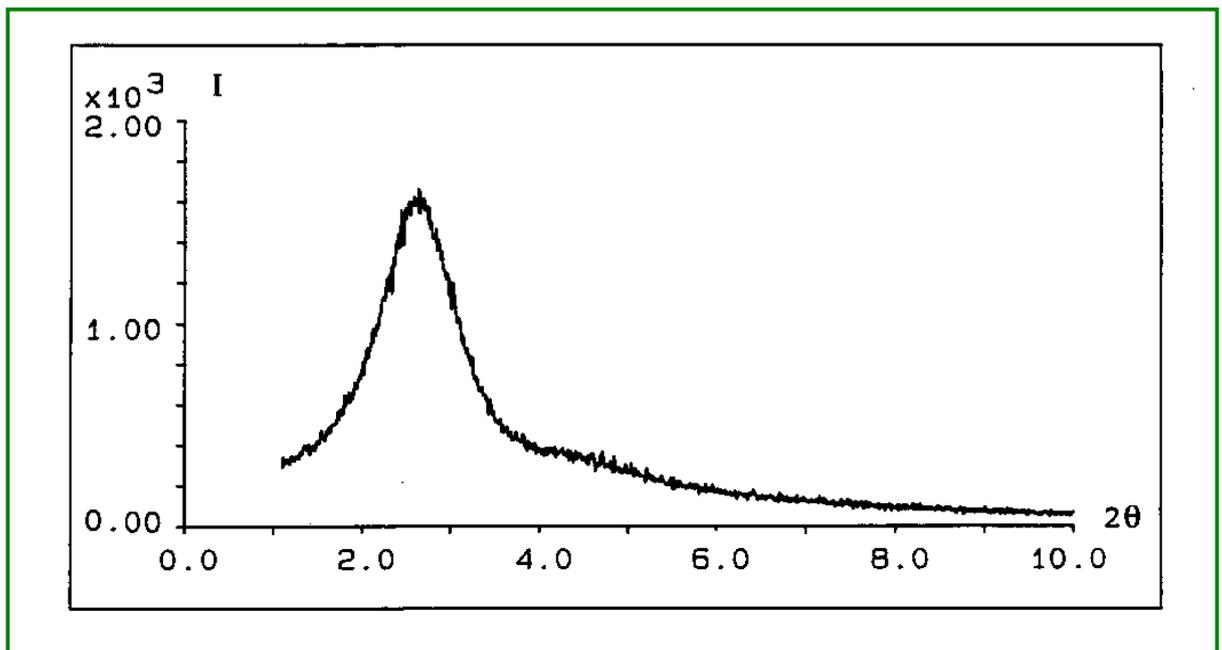
À la fin de l'échange, la solution est filtrée, la zéolithe récupérée lavée plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée, séchée à 60 °C pendant 24 heures maximum et ensuite pesée, puis analysée.

À la température de 60 °C, un seul échange d'une durée de trois heures est effectué.

### III.1. Caractérisation :

#### III.1.1. Diffraction des rayons X :

Les enregistrements des diagrammes de poudre ont été réalisés en mode réflexion, au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1800 à fente fixe utilisant la radiation ( $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) sous tension de 40 KV et une intensité de 50 mA .Ils balayent un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 1 à 10 degré par pas de 0,01 degré avec un temps de comptage de 1 seconde.



- Figure II.4 : Diffractogrammes de l'échantillon MCM-41 -

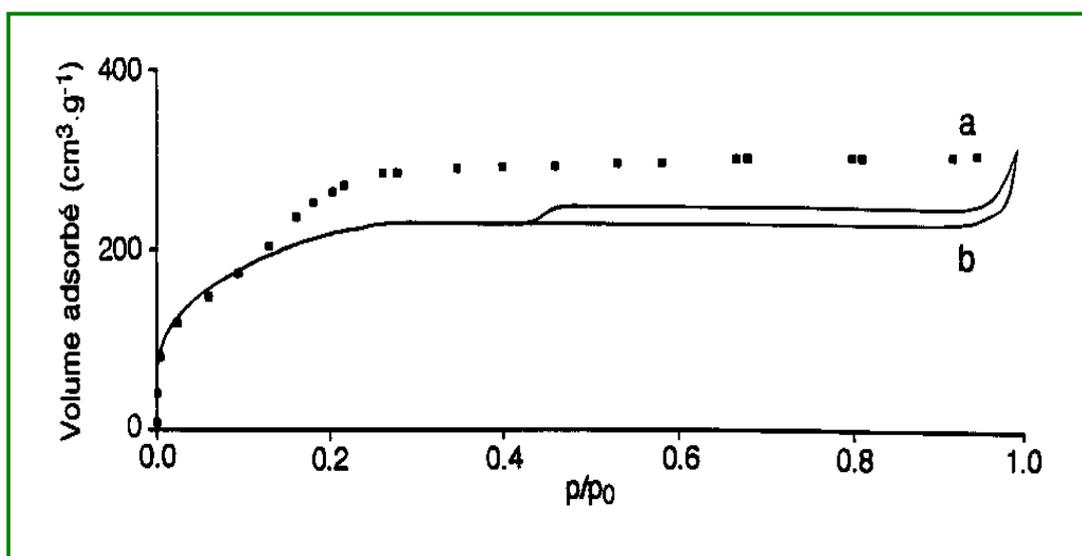
Pour pouvoir comparer l'intensité du premier pic de diffraction des différents échantillons, ces derniers sont disposés sur un support plan (même volume diffractant). Cette méthode nous informe sur l'organisation du réseau par l'observation du premier pic, nous donne la valeur du paramètre de maille  $a$  et nous donne une idée de l'épaisseur des parois à l'aide de la taille des pores déterminées par la méthode BET.

$$\text{Épaisseur} = d_{100} / \cos 3\theta - dp$$

Où  $dp$  représente le diamètre des pores.

III.1.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET) :

Les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil de physisorption ASAP 2010 M (Micromeritics). Les échantillons ont été dégazés à 250 °C pendant 12 h avant la mesure. Les surfaces spécifiques et les diamètres des pores ont été calculés à l'aide du modèle DFT. MCM-41 ainsi que leurs distributions porales respectives sont montrées dans la [figure II.5](#).



- [Figure II.5](#). Isothermes de sorption de N<sub>2</sub> -

Les isothermes ci-dessus, qui présentent des hystérèses d'adsorption /désorption, peuvent donc être classifiés comme étant des isothermes de type IV en accord avec la classification BDDT <sup>(117)</sup> et la nomenclature de l'IUPAC <sup>(118)</sup>, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux échantillons présentent une première condensation capillaire pour une pression relative voisine de 0,3 liée à la présence des mésopores. Dans notre cas, cette marche est totalement réversible. Cette gamme de pression relative est liée à la taille des mésopores. Si l'on compare nos deux échantillons, nous remarquons que cette condensation ne se produit pas exactement dans la même gamme de pression relative, indiquant une légère différence dans le diamètre des pores. Pour des pressions relatives élevées ( $P/P_0 > 0,9$ ), une autre condensation capillaire, plus prononcée cette fois, apparaît.

<sup>(117)</sup> Brunauer, S., Deming, L. ; Deming, W. ; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723

<sup>(118)</sup> [IUPAC Compendium of Chemical Terminology](#), 2nd Edition (1997).

Cette nouvelle marche est habituellement attribuée à l'espace vide entre les particules sphériques. Entre ces deux régimes ( $0,4 < P/P_0 < 0,9$ ), les deux échantillons présentent chacun un comportement particulier :

### II.1.3. Échantillon MCM-41 :

Dans ce cas, une légère augmentation graduelle de la pente de l'isotherme est visible après la marche de la première condensation capillaire. Cet accroissement indique que la distribution en taille des mésopores n'est pas uniforme. Bien que la plupart des mésopores se situent dans la même gamme de pression relative ( $P/P_0 \sim 0,4$ ), de plus grands mésopores coexistent dans la gamme  $0,6 < P/P_0 < 0,8$ . La boucle d'adsorption - désorption présente même une hystérèse. Tout ceci indique donc la présence d'une distribution bimodale des pores, distribution corroborée par la [figure II.6](#). Cette seconde porosité, à la différence de l'échantillon précédent, apparaît comme étant une porosité intrinsèque du matériau.

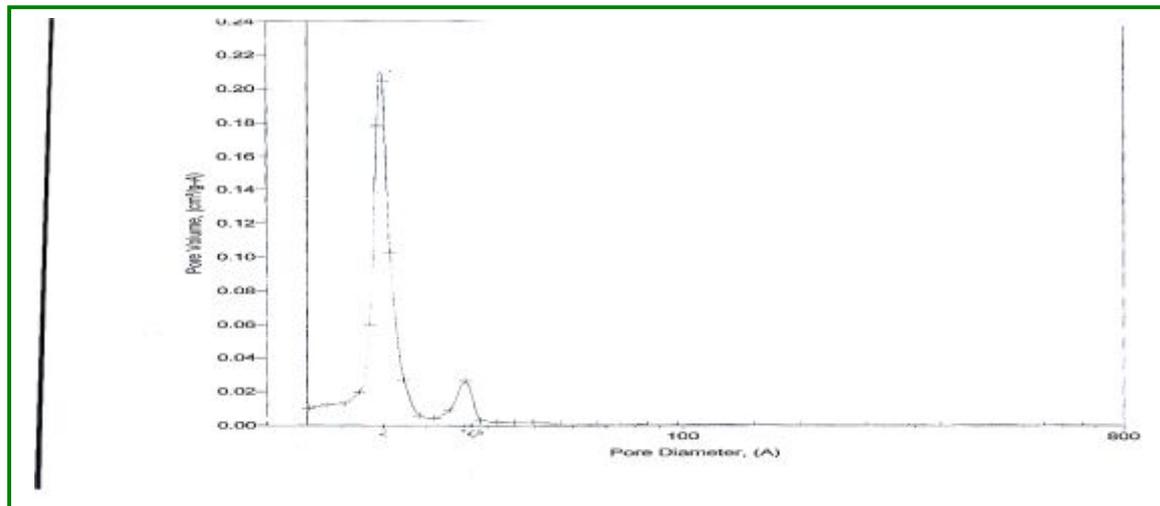
Échantillon	surfaces BET (m <sup>2</sup> /g)	V total (cm <sup>3</sup> /g)	V macropores (cm <sup>3</sup> /g)	V mésopores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
MCM-41	362	0.38	0.07	0.35	2.9

**Tableau II.8.** Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41. (Micropores = pores d'un diamètre  $< 2$  nm, mésopores = pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm).

Le [tableau II.8](#) présente le récapitulatif des surfaces BET, des volumes des pores et le diamètre moyen des pores calculés à partir de la méthode DFT. Les surfaces BET sont de l'ordre de 400-500 m<sup>2</sup>/g ce qui est relativement faible en comparaison des MCM-41 conventionnels, pour lesquels une valeur de 1000 m<sup>2</sup>/g est courante. Il faut tout de même signaler ici que l'isotherme de l'échantillon MCM-41-bleu commence à des valeurs de  $P/P_0$  relativement élevées ( $P/P_0 \sim 4 \times 10^{-2}$ ), ce qui ne permet pas de calculer avec précision le volume des micropores d'une part, et la surface BET d'autre part qui se retrouve par conséquent sous-estimée.

Ces calculs montrent également qu'il existe une petite différence de diamètre de pores entre ces deux échantillons. Les MCM-41-bleu présentent un diamètre moyen de pore de 3,2 nm contre 2,9 nm pour les MCM-41r. Cette différence de diamètre corrobore les mesures DRX

qui montraient un déplacement des pics de Bragg vers les plus grands angles lorsque la concentration augmente.



- Figure II.6. Distribution Moyenne des Pores -

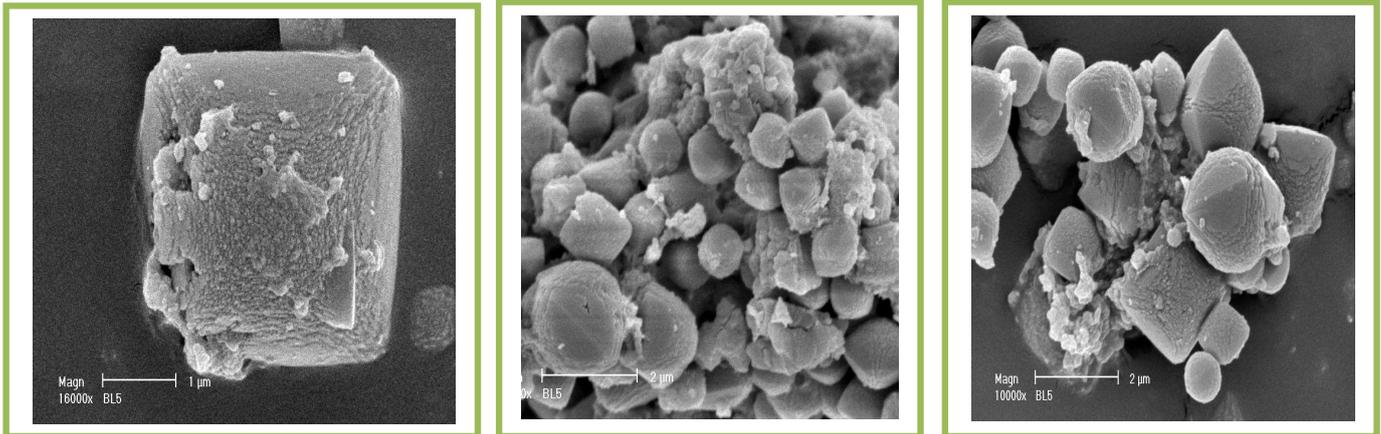
DRX, nous permettent de calculer l'épaisseur des parois de silice entre deux pores adjacents.

Nous obtenons des épaisseurs de parois de 1,49 et de 1,67 nm pour les échantillons MCM-41-bleu et MCM-41-rouge respectivement. Les murs de silice sont donc plus épais que la moyenne habituellement estimée à 1 nm, expliquant en partie la faible valeur de surface BET. En effet, en plus de présenter une densité générale moins élevée, nos silices sont également composées de murs plus épais, ce qui se traduit par une densité de pores cylindriques par unité de volume beaucoup moins importante que dans les MCM conventionnels.

L'épaisseur de la paroi se déduit en réalisant la soustraction suivante:  $\text{Epaisseur} = a_0/2r$ .

#### II.1.4. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un microscope Hitachi S4500 à effet de champ. Les échantillons ont été déposés sur un adhésif en carbone, puis recouverts d'un film d'or ou de carbone d'épaisseur 5 nm. Le MEB nous permet de caractériser, à une tout autre échelle et en volume, la forme et la taille des particules.



- Figure II.7. Microscopie électronique à balayage -

## II.1.5. Élimination des métaux lourds plomb et cadmium :

### II.1.5.1. Épuration des polluants en bout de chaîne :

Principe de l'épuration en bout de chaîne est de réduire la charge polluante des effluents avant leur rejet. Cette réduction s'opère en piégeant les polluants par différentes méthodes.

#### II.1.5.1.1. Méthodes de dosage :

Dosage du cadmium et du Plomb. Le cadmium et le plomb en solution ont été dosés en utilisant la méthode UV basée sur la loi de Beer Lambert <sup>(117)</sup>. L'appareil utilisé est de type Shimadzu (mini-1240).

#### II.1.5.1.1.1. Préparation des solutions de plomb et de cadmium :

Les solutions mères de cadmium et de plomb sont préparées à raison de 1g/l de en faisant dissoudre 1,631g de chlorure de cadmium  $\text{CdCl}_2$  à 99% et et 1,500 g de chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2$  à 95% de pureté (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée. Ces solutions ont été utilisées pour des dilutions successives pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium et plomb utilisées dans le cadre des essais. L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais aussi bien pour la préparation des réactifs que des solutions synthétiques de cadmium et de plomb, est caractérisée par un PH variant entre 6,3 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme de 3 à 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### II.1.5.1.1.2. Description des essais d'adsorption :

Les essais sont réalisés en réacteur statique par mise en contact de 500 ml de solutions de cadmium et de plomb séparément avec des doses croissantes (0,1 à 10 g/l) de la MCM-41 fonctionnalisés. Les solutions sont agitées durant 06 heures et les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage du cadmium et plomb résiduel permettent de suivre les cinétiques d'adsorption du cadmium et du plomb sur la MCM-41. Le temps d'équilibre est déterminé à partir du moment où les concentrations de cadmium et du plomb en solution reste constante et au-delà duquel l'on peut observer une désorption de l'élément.

Les échantillons de solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité. On effectue ensuite les mesures d'absorption sur l'appareil UV correspondant à la teneur de cadmium et du plomb résiduels.



- Figure II.8. Procédé d'élimination batch (laboratoire) -

Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels ont été variés.

L'influence de la dose de la MCM-41 et du temps d'agitation a été observée sur l'efficacité du procédé d'adsorption. L'effet du pH a été aussi considéré en ajustant le pH initial des solutions de cadmium et en le maintenant constant tout au long de l'essai (pH égal 4 à 10).

#### II.1.5.2. Effet du pH :

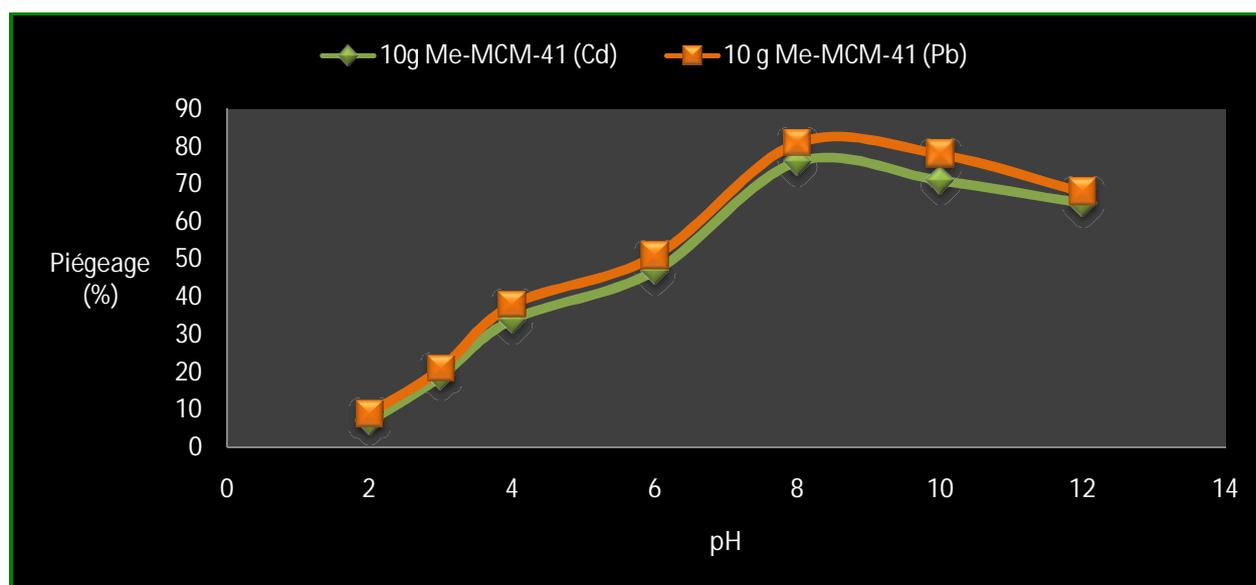
Au vu des résultats précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cadmium et du

plomb sur la MCM-41 fonctionnalisées. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cadmium et du plomb séparément (20 mg/l) en présence d'une dose Me-MCM-41 à 2g/l. Le pH est ajusté dans une gamme de 2 à 12 et est maintenu constant durant les 20 minutes d'agitation.

La figure suivante montre l'évolution des rendements d'élimination du cadmium en fonction de la variation du pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît et atteint son maximum vers les pH neutres. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 8. Par ailleurs, ces résultats confirment que la MCM-41 possède une bonne affinité vis-à-vis le Plomb que vis-à-vis du Cadmium.

pH	Taux de piégeage (%)	
	10g Me-MCM-41 (Cd)	10Me-MCM-41 (Pb)
2	7	9
3	19	21
4	34	38
6	47	51
8	76	81
10	71	78
12	65	68

Tableau II.9. Taux des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction du pH



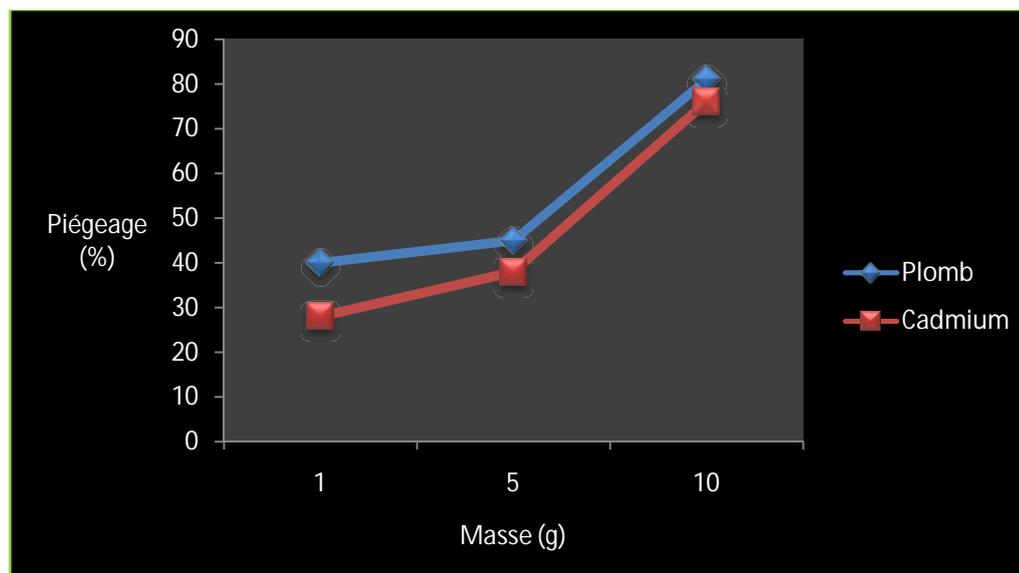
- Figure II.9. Évolution des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction du pH -

## II.1.5.3. Effet de la masse :

Sur la courbe, on peut aisément constaté que la masse de l'adsorbant joue un rôle important dans le piégeage des polluants. On remarque qu'un maximum de piégeage est observé pour une masse se situant vers 10 g et dès qu'on dépasse cette valeur le phénomène s'inverse et l'adsorption commence à diminuer. Ceci peut s'explique éventuellement par un remplissage rapide des pores ce qui pourrait provoquer un bouchage et part conséquent une perte dans le pouvoir adsorbant. D'autre part une affinité est mise en exergue pour l'élément plomb que pour le cadmium ce qui peut s'expliquer par les différents complexes formés au préalable de l'adsorption, par les deux polluants.

Masse (MCM-41)	Taux de piégeage (%)	
	plomb	cadmium
1	40	28
5	45	38
10	81	76

Tableau II.10. Taux des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction de la masse



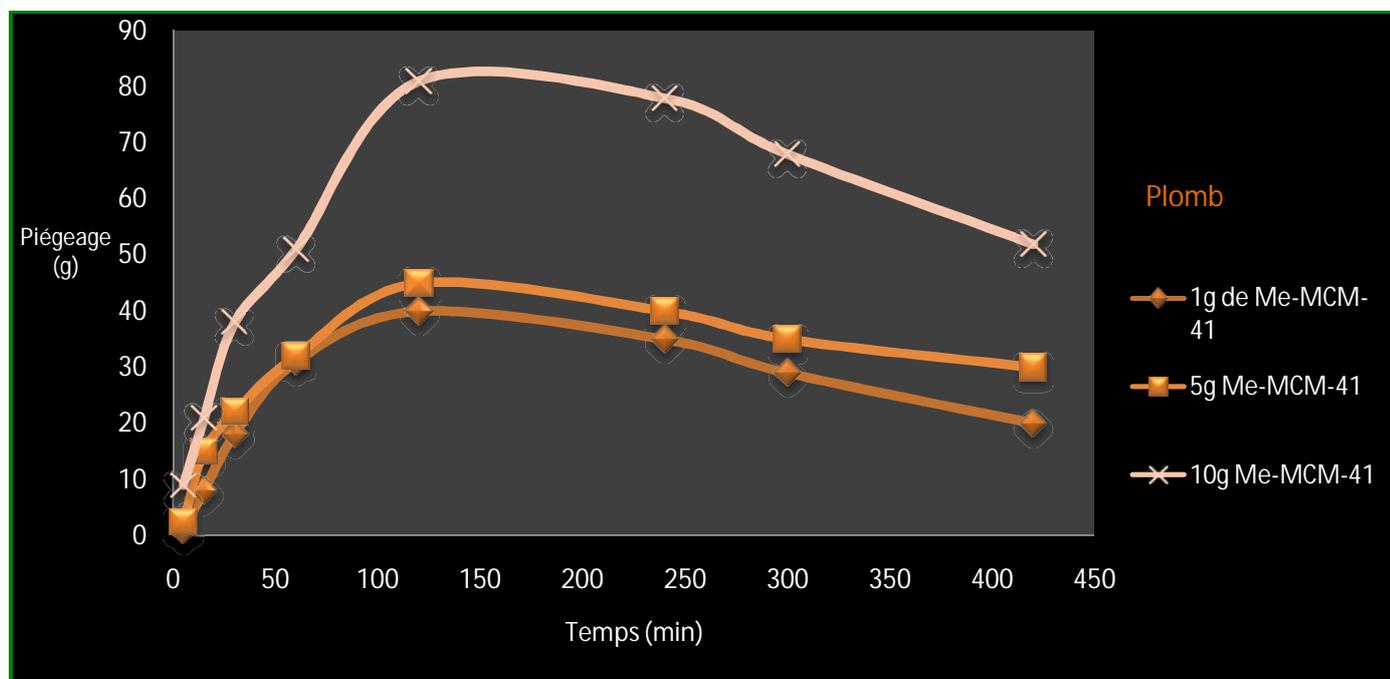
- Figure II.10. Évolution des rendements de piégeage du cadmium et du plomb en fonction de la masse -

## II.1.5.4. Effet du temps de contact:

Afin de mieux cerner le problème de dépollution, il est judicieux d'étudier l'effet du temps de séjour de nos matériaux dans les solutions contenant les métaux lourds Plomb et Cadmium. Les résultats obtenus et illustrés sur les figures II.11. et II.12 ; montrent assez bien l'effet de ce temps de séjour sur le piégeage des métaux par les MCM-41 et met en exergue l'affinité de ces matériaux vis-à-vis du plomb et révèlent un maximum, de 85%, de piégeage qui se situe vers 2 heures de temps de contact.

temps (min)	Taux de piégeage (%)		
	1g de Me-MCM-41	5g Me-MCM-41	10g Me-MCM-41
5	1	2,5	9
15	8	15	21
30	18	22	38
60	31	32	51
120	40	45	81
240	35	40	78
300	29	35	68
420	20	30	52

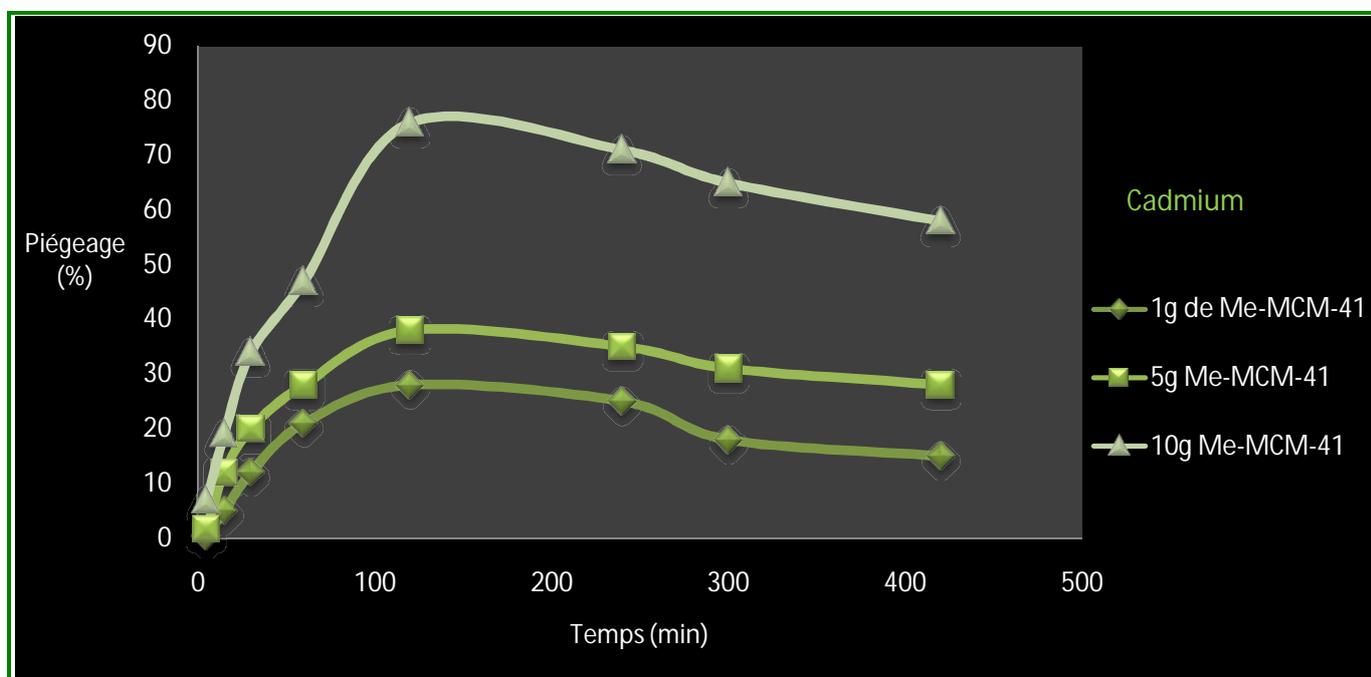
Tableau II.11. Taux des rendements de piégeage du Plomb en fonction du temps de contact -



- Figure II.11 Évolution des rendements de piégeage du Plomb en fonction du temps de contact -

temps (min)	Taux de piégeage (%)		
	1g de Me-MCM-41	5g Me-MCM-41	10g Me-MCM-41
5	0,5	1,8	7
15	5	12	19
30	12	20	34
60	21	28	47
120	28	38	76
240	25	35	71
300	18	31	65
420	15	28	58

- **Tableau II.12.** Taux des rendements de piégeage du cadmium en fonction du temps de contact -



- **Figure II.12.** Évolution des rendements de piégeage du Cadmium en fonction du temps de contact -

# CONCLUSION

**L**ors de ce modeste travail, nous avons tenté d'obtenir des MCM-41 en faisant varier le taux d'agent structurant et le milieu de synthèse. Vu la difficulté de synthèse de ce type de matériau et aussi la complexité de caractérisation qui demande non seulement des techniques pointues mais aussi la manière de réalisation.

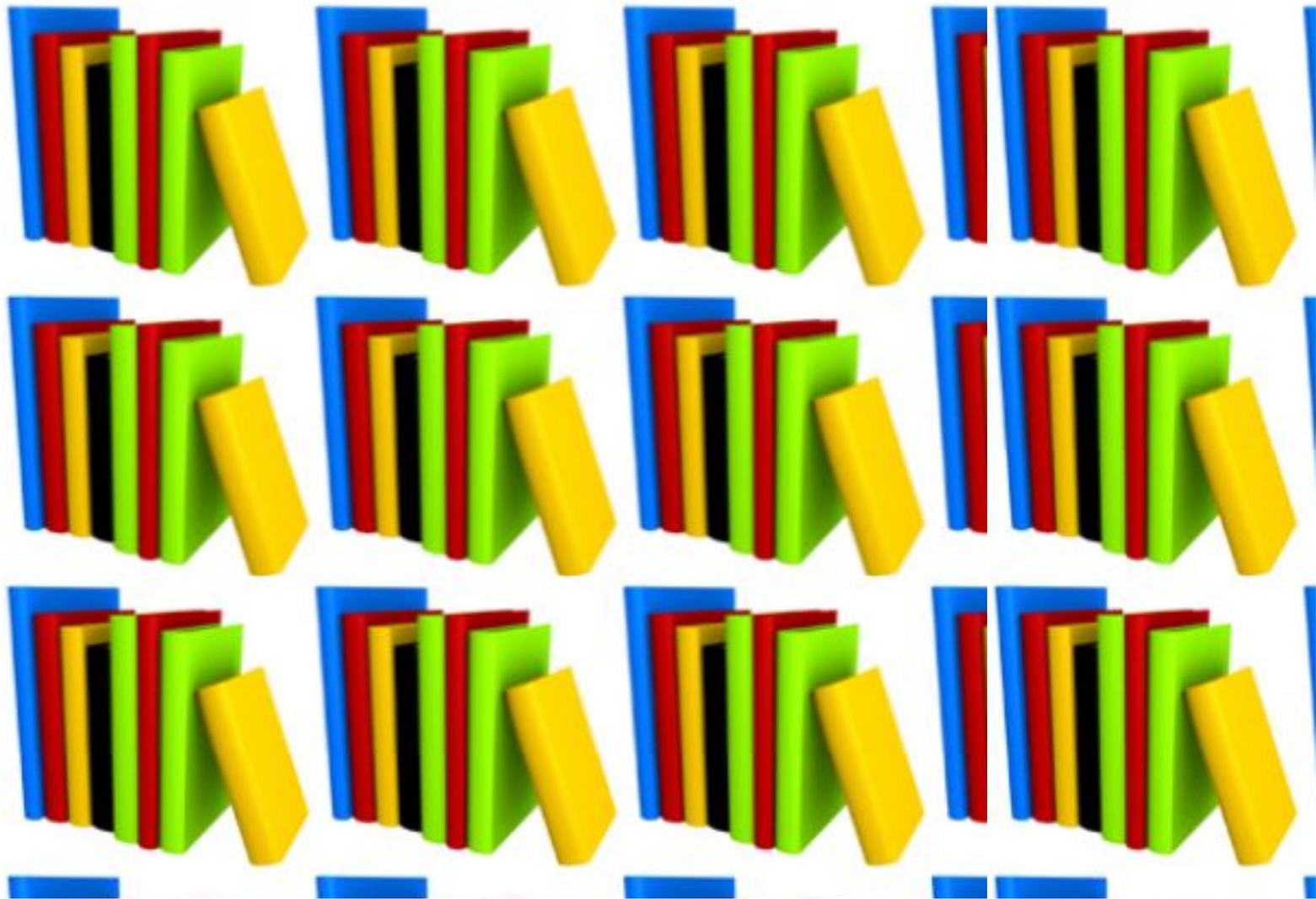
En dépit de tout cela, nos tentations n'étaient pas vaines, et on a pu obtenir des MCM-41 biens organisés comme en témoignent, les spectres de diffraction RX et adsorption-désorption d'azote présentés dans la partie expérimentale.

Vu que les matériaux obtenus présentaient une bonne surface spécifique et des ouvertures de pores assez importantes, on a pensé à les utiliser pour piéger certains métaux lourds comme le Plomb et La cadmium. Afin de mieux cerner le problème et d'en tirer les conditions optimales d'adsorption de ces métaux lourds sur les MCM-41 il est primordial d'étudier plusieurs facteurs tels que le pH, la masse du matériau, le temps de séjour, la nature de l'opération (Continue ou Batch) et beaucoup d'autres facteurs, séparément ou conjointement. Vu que nous avons été limité par le temps, on a limité notre étude aux effets du pH, la masse d'adsorbant et les temps de séjours c.à.d. les temps de contact des matériaux MCM-41 avec les solutions contenant les métaux lourds Plomb et Cadmium.

A la lumière des résultats obtenus, on peut dire que les MCM-41 synthétisés sont tout à fait en mesure d'être utilisés comme piège pour certains métaux lourds tels que le plomb et le Cadmium avec des taux de piégeage probants comme le montrent les expérimentations menées au cours de ce travail de mémoire.

Dans le but de comprendre les différents phénomènes d'adsorption qui se produisent au sein des MCM-41 et d'apporter des explications rationnelles quant aux interactions se produisant entre les métaux adsorbés et les sites réactionnel, il est primordial d'étudier les différents modèles d'adsorption et ce que nous comptons faire lors des études à venir.

# Références Bibliographique





- (1) Par courtoisie de NASA Marshall Space Flight Center (NASA-MSFC) ;
- (2) Cronstedt A.F., Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh., 17, 120 (1756) ;
- (3) Encyclopedia Universalis ;
- (4) <http://www.curragh-web.com> ;
- (5) Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, 3rd Revised Edition, Butterworth-Heinemann (1992) ;
- (6) W-M. Meler, Molecular Sieves, Soc.of chem.Ind, Londres, 1968, 10 ;
- (7) CH. Baerlocher, W-M. Meier, D-H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types" 5th revised edition, Elsevier, 2001 ;
- (8) D-W. Breck, Molecular Sieves Zéolite, Adv. chem. ser, 10, Amer. Chem. soc, Washington.DC, 1, 1971.[19] ; CH. Baerlocher, W-M. Meier, D-H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types" 5th revised edition, Elsevier, 2001 ;
- (9) B. Lebeau, Généralités Sur Les Matériaux Poreux, Intéret, Mise En Oeuvre Et Applications-2008. Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) UMR-CNRS 7016, UHA ENSCMU Mulhouse ;
- (10) CHELISHCHEV N. F., "Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525 ;
- (11) Rock S.L. « Zeolite market », 9eme G.F.Z, mars 1993 ;
- (12) McBain J.W. « The sorption of gases and vapors by solids », Rutledge and sons, London 1932 ;
- (13) Bellusi G., Guonomo F., Esposito A., Clerici M.G., Romano U., Notari B., US Patent 4701428 (1987) ;
- (14) Haggin J., Unique Molecular Sieve May Rival Zeolites, Chem. Eng. News., Dec : 13-14 (1991) ;
- (15) Maxwell I.E., Stork W.H.J., in « Introduction to zeolite science and practice », van Bukkum H., Flanigen E.M.Jansen J.C. (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., 58, 571-630 (1991) ;
- (16) Saved by 'sand' poured into the wonds – health – 16 Martch 2006 – New Scientist (<http://www.newscientist.com/article.ns?id=mg18925435.800>) ;



- (17) S. Hui K, C-Y-H. CHAO, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, *J. Hazard, Mat, B* 137, 2006, 401-409 ;
- (18) Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244 (1953) ;
- (19) Lok B.M., Cannan T.R., Messina C.A., *Zeolites*, 3, 282-291 (1983) ;
- (20) Lobo R.F., Zones S.I., Davis M.E., *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 21, 47-78 (1995) ;
- (21) Szostak R., « *Molecular Sieves* », 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London (1998) Guth J.L., Kessler H., Wey R., in « *New developments in zeolites science and technology*, Murakami Y., Ijima A., Ward J.W. (Eds.), *Proc 7th Intl Zeolite Conference* », Kodansha, Tokyo, 121-128 (1986) ;
- (22) P. Caullet, J-L. Guth, Thèse d'état Université de Haute-Alsace, Mulhouse F68, 1983 ;
- (23) S-L. Burkett, M-E. Davis, *J. Chem. Phys*, 98, 4647, 1995 ;
- (24) A. Corma et M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures, *ChemPhysChem*, 2004, 5, 304-313 ;
- (25) J. Bronic, B. Subotic, I. Smit et L-A. Despotovic, Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, 37, 107-114 ;
- (26) H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1984, 18, 107-123 ;
- (27) R-D. Edelman, D-V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R-W. Thompson, Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses, *Zeolites* 1989, 9, 496-502 ;
- (28) L. Gora, R-W. Thompson, Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems, *Zeolites*, 1995, 15, 526-534 ;
- (29) McCusker, L. B.; Liebau, F. et Engelhardt, G. "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)." *Pure and Applied Chemistry* 2001, 73, 381-394 ;
- (30) Chiola, V.; Ritsko, J. E. et Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." United States Patent Office 3556725, 1971 ;
- (31) Corma, A. "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical Reviews* 1997, 97, 2373-2419 ;



- (32) Sayari, A. et Hamoudi, S. "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials." *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168 ;
- (33) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. et Sheppard, E. W. "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications." *Chemistry of Materials* 1994, 6, 2317-2326 ;
- (34) J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T.-W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard; S. B. McCullen; J. B. Higgins; and J. L. Schlenker (1992). "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates". *American Chemical Society* 114 (114): 10834–10843 ;
- (35) JABLONSKI A.L., CASTRO A.A., O. SCELZA A., S. R. DE MIGUEL, *Appl. Catal., A: General*, 1999, 183, 189 ;
- (36) WEYTEN H, LUYTEN J., KEIZER K., WILLEMS L., LEYSSEN R., *Catal. Today*, 2000, 56, 3 ;
- (37) GAGOSZ F., MOUTRILLE C., ZARD Z., *Org. Lett.* 2002, 4, 2707 ;
- (38) GENNET D, ZARD S.Z, ZHANG H, *Chem. Commun.* 2003, 1870 ;
- (39) THOMPSON D., *Gold Bulletin*, 1998, 31, 111 ;
- (40) MOKAYA R., JONES W., MORENO S., PONCELET G., *Catal. Lett.* , 1997, 49, 87 ;
- (41) X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (7) (1996) 2075–2090 ;
- (42) G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patanin. *Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures.* *Chem. Rev.* 102, 4093, (2002) ;
- (43) J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials.* *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 56, (1999) ;
- (44) X.S. Zhao, G.Q.M. Lu, G.J. Miller. *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2075(1996) ;
- (45) Lawrence, M. J. "Surfactant systems: their use in drug delivery." *Chemical Society Reviews* 1994, 23, 417-424 ;
- (46) Myers, D. dans *Surfactant Science and Technology*; VCH, New York, 1992 ;
- (47) Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 27-34 ;



- (48) Chen, C.-Y.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 17-26 ;
- (49) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J. et Schramm, S. E. "Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves." *Chemistry of Materials* 1994, 6, 1816-1821 ;
- (50) Malik, A.-S.; Dabbs, D. M.; Aksay, I. A. et Katz, H. E. "Disordered mesoporous silicates formed by templation of a liquid crystal (L3)." *Materials Research Society: Symposium Proceedings* 2001, 658, GG7.5.1-GG7.5.5 ;
- (51) Khushalani, D.; Kuperman, A.; Coombs, N. et Ozin, G. A. "Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas." *Chemistry of Materials* 1996, 8, 2188-2193 ;
- (52) HAMILTON K., COKER E. N., SACCO A., DIXON A. G. JR., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1993, 13, 643 ;
- (53) ANTONIC T., SUBOTIC B., KAUCIC V., THOMPSON R. W., "Porous materials in environmentally friendly process", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J. B., Karge H. G., Elsevier, Amsterdam, 1999, 125, 13 ;
- (54) SCHMIDT W., "Handbook of porous solids", Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087 ;
- (55) *Zeolites: Science and Technology*. (Eds.: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache), Martinus Nijhoff Publishers, the Hague, 1984 ;
- (56) D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley & Sons, New York (1984) ;
- (57) R. SZOSTAK, "Handbook of molecular sieves", van Nostrand Reinhold, New York, 1992;
- (58) R-J. ARGAUER, G-R-U-S. LANDOLT Patent, 1972, 3, 702, 886 ;
- (59) E-M. FLANIGEN, J-M. BENNET, R-W. GROSE, J-P. COHEN, R-L. PATTON, R-M. KIRCHNER, J-V. SMITH, *Nature*, 1978, 271, 512 ;
- (60) D-P. SERRANO, R. VAN GRIEKEN, P. SANCHEZ, R. SANZ, L. RODRIGUEZ, *Microporous and mesoporous materials*, 2001, 46, 35 ;
- (61) G-J. KIM, W-S. AHN, *Zeolites*, 1991, 11, 745 ;
- (62) P. WAGNER, Y. NAKAGAWA, G-S. LEE, M-E. DAVIS, S. ELOMARI, R-C. MEDRUD, S-I. ZONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 263 ;



- (63) FLANINGEN E. M., PATTON R. L., U. S. Patent 4,073,865, (1978) ;
- (64) R. Szostak, "Molecular sieves", second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998 ;
- (65) P. Caulett, J. Hazm, J-L. Guth, J-F. Joly, J. Lynch, F. Rantz, Zeolites, 1992, 12, 240;
- (66) S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, E. Teller. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723, (1940) ;
- (67) IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Pure Appl. Chem. 87, 603, (1957) ;
- (68) C.G. Sonwane, S.K. Bhatia. Structural Characterization of MCM-41 over a Wide Range of Length Scales. Langmuir 15, 2809, (1999) ;
- (69) U. Ciesla, F. Schüth. Ordered Mesoporous Materials. Microporous Mesoporous Mater. 27, 131, (1999) ;
- (70) Organic Chemistry Highlights, ISSN 1660-7155 Org. Chem. Highlights URL: <http://www.organic-chemistry.org/Highlights> ;
- (71) Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., (2004) Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. Environmental pollution, 131, 495-504 ;
- (72) DUBININ (M.M). – The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. Chem. Rev. 60, p. 235, 1960 ;
- (73) Brunauer S., Emmett C., Teller E.J., –Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. of Am. Chem. Soc. 60(260) (1938) 309-319 ;
- (74) Clause B., Garrot B., Cornier C., Paulin C., Simonot-Grange M.H., Boutros F., - Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning, Microporous and Mesoporous Materials, 25(1-3) (1998) 169-177 ;
- (75) J-R. BENSON, D-J. WOO, « Polymeric Columns for liquid chromatography », in Journ. of Chromatogr. Sci., vol. XXII, , Preston Publications, Niles (Ill.), sept. 1984 pp. 386-399 ;
- (76) B-A. BOLTO, L. PAWLOWSKI, Wastewater Treatment by Ion Exchange, E. & F. N. Spon, Londres, 1988 ;
- (77) GT. Kerr, La science n° 143 , Sept 1989, 48-53 ;



- (78) W. Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F. Schüth, K-S-W. Sing, J. Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087 ;
- (79) H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, Tenside Surfact. Det., 1996, 33, 385 ;
- (80) A. Dyer, "An introduction to zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons Ltd, Bath Press, Bath, 1988 ;
- (81) R. LE Dred, « les surfaces des solides Minéraux » Soc. Fr. Miner Crist, 1982, 297 ;
- (82) M. Barrer, A. Gkanellopoulos, J. Chem. Soc, 5A, 1970, 775 ;
- (83) D-W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974,771;
- (84) D. Drummomnd, J, phy, Chem, 1983, 87, 1967 ;
- (85) B. Coughlan, W-M. Carol, W-A-Me. Cann, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1977, I.73, 1612 ;
- (86) A. Gray, J-T. Cobb, J. Catal.J. 36, 1975, 125 ;
- (87) E.Freud, C. Marcill Y, Revue de l'institut Français du période Mars-Avril, 1972 ;
- (88) E. Hopkins, H. W. LEVI, NaturW. 53500, 1966 ;
- (89) E. Hopkins. H. W. LEVI, Natur FORSHn, 1968, 23, 813 ;
- (90) Deluzarche, J-P. Hindermann, R. Kleffer, J. Chem. Res. S. 72, M. 1981, 934 ;
- (91) A. Bengueddach, Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Oran, Algérie, 1978 ;
- (92) Wenzel, Angew. Chem., B20, 1948, 225 ;
- (93) G. Sugier, E. Freund, U. S. Patent 4 122, 110 I. F. P. 1978 ;
- (94) L. Ouldkadour, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Oran, Algérie 1978 ;
- (95) G-E. Boyd, A-W. Adams, L- S. Myers, JACS, 1947, 69, 2836 ;
- (96) N. Sebbar, A Bengueddach, 4<sup>ème</sup> journée de catalyse, Oran, Novembre, 1994 ;
- (97) J-F. O'CONOR, R-P. Townsend, Northhamptom Square, London ECI VOHB ;
- (98) A-A. Slinkin, M-I. Loktev, I-V. Michin, V-A. Plachtnik, A-L. Kmyachko, A-M. Rubinstein, Kinet. Katal, 1979, 20, 181 ;
- (99) J. Rabo, M-L. Poutsman, G-W. Skeels, Proc. Int. Congr. On Catalysis, Miami Beach USA, Aug. J-H. HIGHTOWR ed. 1972, 185 ;
- (100) J-A. Rabo « Zéolithe Chemistry and Catalysis » Amer. Chem. Soc. ACS, Monograph ;
- (101) A. Clearfield, C-H. Saldarriage, R-C. Buckley, Proc. 3<sup>th</sup> Int. Conf. On Molecular Sieves, Switzerland, J,B. Uytterhoeven ed, 1973, 24 ;
- (102) P. Nguyen, Nguyet ,Thèse de doctoral, Institut national polytechnique de GRENOBLE, 1992 ;



- (103) A-V. Kucherov, A-A. Slinkin, Zeolites 8, 1988, 1 ;
- (104) H-K. Beryer, H-G. Karge, G, Borre Ly, Zeolites, 8, 1988, 79 ;
- (105) H-G. Karge, H-K. Beryer, « Zéolithe Chemistry and Catalysi », P-A. Jacobbs et al. Ed., Amsterdam, 1991, 43 ;
- (106) M-L. Occelli, H. Kessler, « Synthèse of porous matériaux » M. Dakker in New York. Basel, HongKong, 1997, 335-340 ;
- (107) D. Sholl, S. Fichtorn, A. Kristin, Phys. Rev. Lett, 79 (19), 1997, 3569-357 ;
- (108) A-V. Kucherov, A-A. SLINKIN, Zeolites5, 1985, 320 ;
- (109) JARONIEC M., KRUK M., SHIN H-J., RYOO R., SAKAMOTO Y., TERASAKI O., Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 48, 127 ;
- (110) MOKAYA R., Journal of catalysis, 2000, 193, 103 ;
- (111) ALVES M., PASTORE H.O., Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 47, 397.
- (112) LEE C.W., AHN D.H., WONG B., HWANG J.S., PARK S.E., Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44-45, 587 ;
- (113) Rapport d'information n° 261 (2000-2001) de M. Gérard MIQUEL et plusieurs de ses collègues, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech., déposé le 5 avril 2001 ;
- (114) <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41513.html> ;
- (115) Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10 Oran, 27 - 28 novembre 2010 ;
- (116) Cadmium et ses dérivées - INERIS -DRC-01-25590-00DF249.doc, Version N°2-3-février 05 ;
- (117) Brunauer, S., Deming, L. ; Deming, W. ; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723 ;
- (118) IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997).