



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**Univercité de mostaganem**

Faculté des Sciences  
Département de chimie  
Mémoire  
Pour obtenir le diplôme de  
Magister  
SPECIALITE : CHIMIE DE MATERIAUX  
*Présenté par :*  
Rezgui Zohra

---

L'etude et fonctionnalisatiel de solides mésoporeux  
MCM-41: capacité de retention  
et piègeage des métaux lourds chrome et arsenic

---

**thèse soutenue**

**Devant le jury :**

**Président :**

**Examineurs :**

**Rapporteur :**

Selon Kateb Yacine, L'Emir Abdelkader a écrit  
**« c'est par le vérité qu'on apprend à connaître les  
homme et non par les homme qu'on connaît la  
vérité ».**

# **Remerciement**

APRES Dieu

Nous tenons vivement à remercier notre encadreur A.Belhakem qui nous a apporté une aide précieuse sans oublier la collaboration de M.A.Khdim et surtout de l'institut de chimie industrielle et chef de département de chimie A.Belhakem

Nous aimerions bien que tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire de près ou de loin trouve notre sincère gratitude.

« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme »

Je dédie ce mémoire à ma mère et mon père

A la mémoire de mon grand père et de ceux qui me sont très chers.

A toute la famille

Aux hommes de Novembre 54

ET

A tous les martyrs de notre chère ALGERIE

## Remerciement

## Dédicace

## Sommaire

Introduction .....01

### Chapitre I : bibliographie

1- généralités sur les solides poreux.....06

1-1 les solides en couches à piliers.....07

1-2 des matériaux zéolithiques à pores ultra larges.....07

1-3 découverte de la famille des solides mésoporeux.....09

2- Phases hexagonales mésoporeuses.....11

2-1 la phase MCM-41.....11

2-1-1 synthèse de la phase MCM-41.....11

2-1-1-1 différentes conditions de synthèse .....11

2-1-1-2 variation de la taille des mésopores en fonction des condition de  
synthèse.....12

2-1-1-3 incorporation d'un autre dans la « charpente » silicique de la  
MCM-14.....13

2-1-1-4 Définition et rôle de tensioactif .....14

2-1-1-5 Elimination du tensioactif.....15

2-1-2 les mécanismes proposés pour la formation de la phase MCM-41.....16

2-1-2-1 mécanismes proposes par Beck et coll.....16

2-1-2-2 mécanismes proposes par chen et coll.....17

2-1-3 les différentes caractéristiques de la phase MCM-41.....18

2-1-3-1 acidité liée à l'incorporation d'aluminium.....	18
3- application de la phase MCM-41.....	19
4- précurseur de la phase organisée.....	21
4-1 comparaison entre les phase mésoporeuses formées.....	21
5- généralisation du concept .....	23

## **Chapitre II : Méthodes expérimental**

1 préparation des échantillons.....	47
1-1 les source de réactifs .....	47
1-2 mise en œuvre de la synthèse .....	47
1-3 calcination des échantillon bruts de synthèse.....	64
2- technique de caractérisation.....	64
2-1 microscopie optique et microscopie a balayage.....	64
2-2 diffraction de rayons X.....	65
2-3 microscopie électronique à transmission.....	67
2-4 analyses thermiques.....	68
2-4-1- analyses thermiques différentielle.....	68
2-4-2 analyses thermogravimétrique.....	68
2-5 résonance magnétique nucléaire.....	69
2-5-1 résonance magnétique nucléaire du solide.....	69
2-6 volumétrie et microcalorimétrie d'adsorption gazeuse.....	71
2-7 mesure d'acidité .....	74
2-7-1 thermodésorption programmée d'ammoniac par palier isothermes.....	74
2-7-2 adsorption in situ de la pyridine et étude infrarouge.....	76

## **Chapitre III : Métaux Lourds et Acidité Des MCM-41**

1- introduction .....	80
2- définition de la pollution .....	80
3- l'évolution des causes de pollution depuis un siècle .....	81
4- les différentes formes de pollution.....	82

4-1 la pollution par les matières organiques et la pollution microbiologique...	82
4-2 la pollution par les pesticides.....	83
4-3 la pollution par les nitrates et les phosphates.....	84
4-4 la pollution métallique.....	85
5- les rejets de métaux lourds dans l'eau.....	86
6- problématique.....	87
7- toxicité des métaux lourds.....	87
7-1 effets sur la santé.....	88
7-2 impact sur l'environnement.....	89
7-3 impact sur la santé.....	90
7-4 impact sur l'environnement.....	91
8- méthodes de traitements des métaux lourds.....	92
8-1 comparaison de notre procédé avec les différents procédés de dépollution de l'eau préexistants.....	92
9- caractéristique technique de la MCM-41 fonctionnalisée.....	95
9-1 composition.....	95
9-2 conditions optimales d'utilisation.....	96
10- principe de l'échange d'ions.....	96
10-1 le cycle de traitement.....	96
10-2 constitution des pièges(MCM-41).....	97
10-3 application de l'échange d'ions dans la traitement de surface .....	98
10-4 préparation d'échantillons de pollution.....	98
11- étude de l'acidité de la MCM-41.....	99
11-1 introduction .....	99
11-2 création de sites acides de Bronsted sous condition anhydre.....	99
11-3 création d'hydroxydes sous conditions hydrolytique.....	100
11-4 sites acides de Lewis.....	102
12- densité des sites acides .....	102
13- méthodes de détermination de l'acidité .....	102

13-1 utilisation d'indicateur d'HAMMET.....	102
13-2 chaleur différentielle d'adsorption de molécules basiques.....	103
13-3 réaction avec les agents $\text{LiAlH}_4$ et de KARL Fisher.....	103
13-4 méthodes spectroscopiques.....	104
13-5 méthodes calorimétrique .....	105
13-6 méthodes S.T.D et T.A.S.....	105
13-7 titrage potentiométrique.....	105

#### **Chapitre IV : synthèse de solides mésoporeux organisés en milieu basique**

1- procédure de synthèse à température ambiante .....	107
2- mode opératoire.....	108
2-1 résultats.....	108
2-2-1 analyse de précipité en suspension.....	108
2-2-2 analyse du précipité filtré et sèche.....	110
2-2-3 composition chimique des phases lamellaire et hexagonale.....	112
3- caractéristique de la réaction d'acidification.....	113
3-1 évolution du PH .....	113
3-2 quantité de solide recueilli en fonction de PH .....	114
4- diffraction de rayons X.....	115
5- résonance magnétique nucléaire de solide du silicium <sup>29</sup> .....	116
6- composition chimique des matériaux.....	117
7- volumétrie d'adsorption gazeuse.....	118
8- produits bruts de synthèse .....	119
9- analyse thermique différentielles et gravimétrique.....	120
10- volumétrie d'adsorption gazeuse.....	121
11- microscopie électronique à balayage.....	123

#### **Chapitre V : étude de l'acidité des MCM-41 fonctionnalisés et piégeage des métaux chrome et arsenic**

1- étude de l'acidité des MCM-41 fonctionnalisée.....	126
---	-----

1-1 introduction.....	126
2- partie expérimentale.....	126
2-1 traitement des échantillon.....	127
3- mesure d'acidité.....	127
4- courbes thermogravimétrique.....	128
4-2 courbes thermogravimétrique de NH <sub>4</sub> -AIMCM-41.....	128
5- interprétations des courbes de titrage .....	131
5-1 courbes potentiométrique de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -AIMCM-41.....	131
5-2 courbes potentiométrique de H <sub>30</sub> <sup>+</sup> -AIMCM-41.....	132
6- Autres méthodes d'analyses de l'acidité.....	135
7- élimination des métaux lourds chrome et arsenic.....	135
7-1 traitement et épuration des polluants .....	135
7-2 mise en œuvre d'un traitement.....	136
7-3 élimination de l'arsenic et du chrome .....	137
8- études préliminaires.....	139
8-1 influence du Ph.....	139
8-2 influence du rapport matériaux/ polluants.....	142
8-3 effets de l'acidité des MCM-41 sur taux de piégeage des polluants.....	143
8-4 effets du temps de contact et de la température.....	144
Conclusion .....	146
Références bibliographique .....	148

## **Introduction**

## **Introduction et Objectifs.**

Les zéolithes ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur utilisation potentielle dans divers domaines, où elles ont d'ailleurs trouvé des débouchés industriels. Le nombre d'applications possibles pour les zéolithes est toutefois limité eu égard la taille des pores  $\leq 13 \text{ \AA}$ . En effet, il pourrait être nettement accru dans des domaines tels la catalyse avec sélectivité de forme, l'adsorption de grosses molécules organiques ou la chromatographie séparative, si le diamètre du réseau poreux taille de la porosité de telles structures augmentait. Actuellement, Les tentatives pour dépasser le seuil de  $13 \text{ \AA}$ , se sont avérées fructueuses et la mésoporosité a été atteinte avec succès avec une autre classe de matériaux.

La découverte des premiers solides mésoporeux organisés, par les chercheurs de la société Mobil Oil en 1992, a considérablement bouleversé la science des corps poreux. De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à 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 quasi régulier de mésopores cylindriques ( $15 - 100 \text{ \AA}$ ), en plus d'une distribution en taille de pores étroite, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption non négligeables et une bonne stabilité thermique. 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 présent travail s'inscrit dans ces axes et la thèse comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, après quelques généralités sur les solides poreux, l'intérêt est porté plus particulièrement sur la phase MCM-41, en précisant notamment les différents mécanismes proposés pour sa formation, ses diverses caractéristiques, ainsi que certaines de ses applications possibles. Par ailleurs, les autres phases mésoporeuses organisées existantes et la généralisation de la synthèse de ce type de solide ont été également exposées.

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail seront présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la synthèse de solides mésoporeux organisés en milieu basique. Des travaux relatifs, à la transition phase lamellaire – phase hexagonale, suivis d'une étude concernant l'influence du pH de synthèse sur la porosité des matériaux obtenus, seront présentés. L'influence d'une calcination longue ou d'un traitement hydrothermal post-synthèse, sur le degré d'organisation des produits préparés à températures ambiante s'avère d'un intérêt certain pour l'obtention de ce type de produits.

Afin de pouvoir mettre en exergue l'intérêt de la synthèse avec une fonctionnalisation à posteriori de nos matériaux, nous nous sommes 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 (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 %). Les industries doivent rendre au milieu une eau non toxique, respectant des valeurs seuils en constituants.

Le thème de la dépollution de l'eau, de sa purification après utilisation industrielle, agricole ou même ménagère, gagne en importance de par le monde, avec la prise de conscience que l'eau est une ressource précieuse qui n'est pas inépuisable. 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 dans l'eau, des métaux lourds tels que le fer, le chrome, le cadmium, l'arsenic, le mercure, le nickel, etc... provoquent des intoxications telles que leur capture / élimination, et donc la dépollution de l'eau, sont indispensables avant son rejet dans l'environnement.

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 l'eau et de se rapprocher du seuil zéro de pollution en ce qui concerne les rejets de métaux lourds et éventuellement bactériologiques.

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

## **Chapitre I : Bibliographie**

## Généralités sur les solides poreux.

Suivant la taille des pores, on distingue trois catégories de solides poreux (fig. 1.1). Les solides mésoporeux, dont la taille des pores varie entre 20 et 500 Å, d'après la classification IUPAC [1], constituent la catégorie intermédiaire entre les matériaux microporeux et macroporeux.

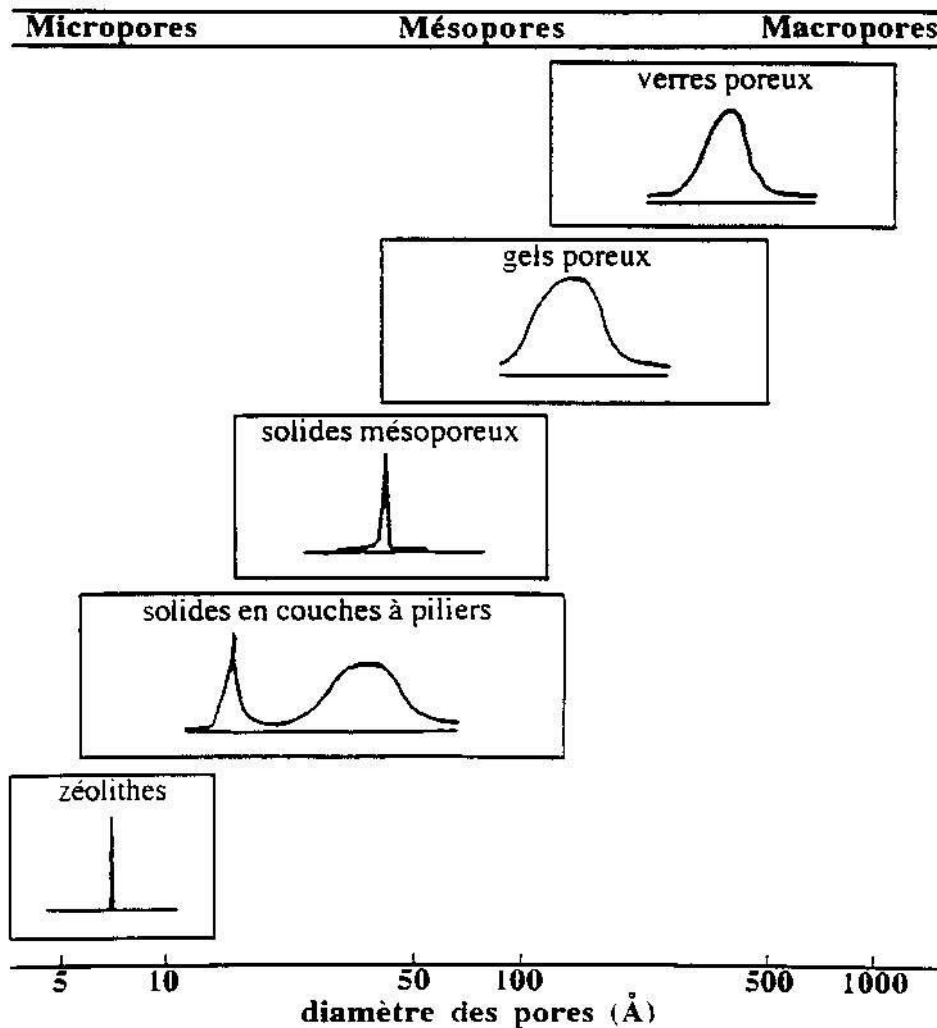
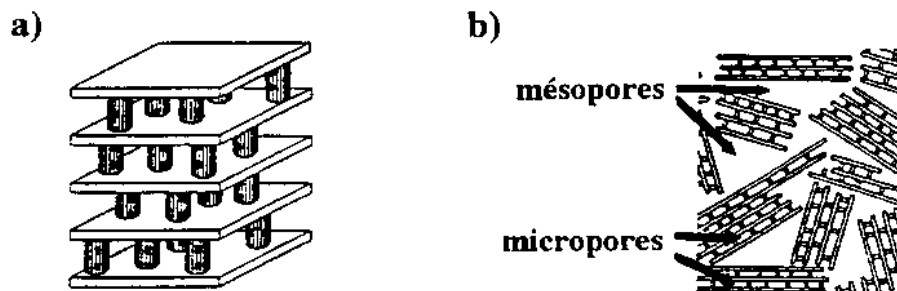


Figure 1.1 : Définition des micro-, méso- et macropores.

Les solides macroporeux inorganiques, comme les gels poreux [2] et les verres poreux [3] 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.

### 1.1. 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 [4]. Les argiles à piliers présentent des feuillets espacés irrégulièrement (figure 1.2 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 1.1). Cette mésoporosité serait liée à un arrangement désordonné d'ensemble de feuillets (figure 1.2 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.



*Figure 1.2 : Porosité des solides en couches à piliers.*

*a- arrangement ordonné et b- arrangement désordonnée*

## **1.2. 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.

Les premiers résultats concernant l'élargissement des pores ont été rapportés en 1988, avec la découverte de l'aluminophosphate VPI-5 (Virginia Polytechnic

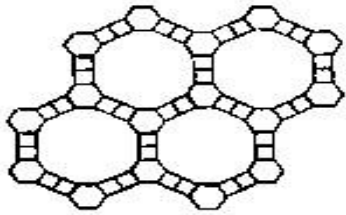
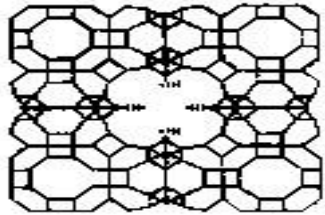
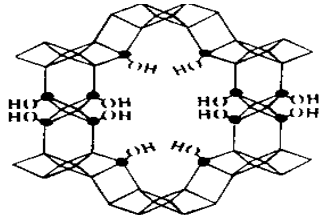
Institute) qui présente un arrangement hexagonal de canaux monodimensionnels et un diamètre de 13 Å [5]. Malheureusement, les problèmes liés à la stabilité thermique assez faible de cette structure en présence d'humidité [6] ont fait que la VPI-5 reste très peu utilisée.

L'utilisation d'anions fluorures dans la synthèse de gallophosphates a conduit à la cloverite (type structural -CLO) qui présente un système de canaux tridimensionnels, avec une ouverture maximale de 13,2 Å [7]. Un troisième matériau nommé JDF-20 (Jilin David Faraday) peut être cité [8]. Cet aluminophosphate est synthétisé en milieu quasi non aqueux, en présence d'éthylène glycol et il possède de larges tunnels elliptiques avec une ouverture libre de diamètre 6,2 x 14,5 Å. L'inconvénient de ces deux structures est la présence de groupements hydroxyles qui pointent dans les cavités du solide et qui réduisent ainsi leur accessibilité. Ces matériaux présentent également une faible stabilité thermique (JDF-20) ou s'amorphisent après calcination lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère humide (-CLO).

Le tableau 1.1 regroupe certaines caractéristiques des trois matériaux qui viennent d'être cités, notamment les structurants qui ont été utilisés pour préparer ces solides et également une représentation de chaque structure, montrant les ouvertures des fenêtres. Bien que ces nouveaux composés présentent des pores plus larges que les autres zéolithes, ils restent classer néanmoins dans le domaine des solides microporeux.

Par ailleurs, on peut également citer de nouveaux matériaux comme les gallophosphates type  $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_4$  synthétique nommé Mu-32 qui présente un système monoclinique de groupe spatial P21/c avec  $a=9,117\text{\AA}$ ,  $b=5,1540\text{\AA}$ ,  $c=12,513\text{\AA}$  et  $\beta=90,67^\circ$  [9]. L'originalité de ces matériaux vient du fait que les atomes de gallium sont pentacoordonnés avec les atomes d'oxygènes avec une bande forte (Ga-O-C).

**Tableau 1.1 : Récapitulatif des matériaux zéolithiques à pores ultra larges.**

Matériau	Code structural <sup>a</sup>	Composition de la charpente	Structurant	Représentation (T=tétraèdre)
VPI-5	VFI	[Al,P]	TBA <sup>b</sup> , DPA <sup>c</sup> (H <sub>2</sub> O)	 Fenêtre délimitée par 18 T
Cloverite	-CLO	[Ga, P]	Quinuclidinium <sup>d</sup> (+F <sup>-</sup> )	 Fenêtres délimitées par 20 T
JDF-20	-	[Al, P]	Triéthylamine (+ glycol)	 Fenêtres délimitées par 20 T

a : Code structural établi par la Commission Structure de l'IZA.

b : TBA = Tétrabutylammonium.

c : DPA = n-Dipropylamine (nécessaire à la synthèse, mais pas occlus dans le produit final).

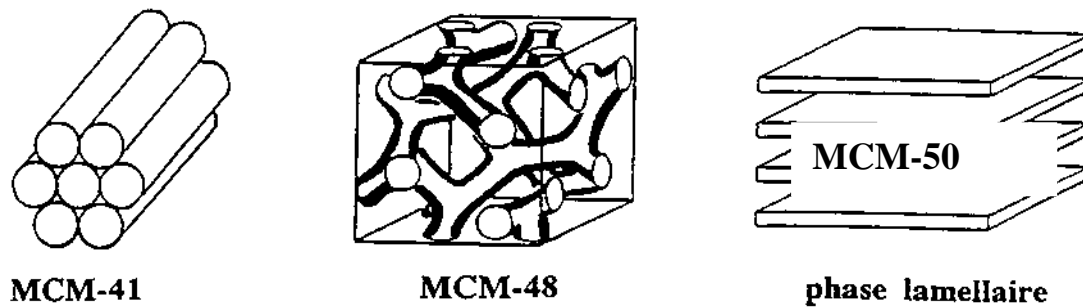
d : D'autres molécules organiques peuvent conduire à ce type structural (pipéridine, hexaméthylène amine, ... etc.).

### 1.3. Découverte de la famille des solides mésoporeux : M41S.

Récemment une nouvelle classe de silicates mésoporeux appelée M41S a été découverte par la société Mobil Oil [10, 11]. L'une des principales phases de cette famille est la MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Matter), qui se caractérise par un arrangement hexagonal et quasi régulier de mésopores cylindriques, avec une distribution en taille de pores étroite. Cette phase de symétrie hexagonale sera appelée plus communément dans la suite de ce manuscrit phase hexagonale. La famille M41S

compte également parmi ses membres, une phase de symétrie cubique appelée MCM-48, et des phases lamellaires dont l'une d'entre elles, nommée MCM-50, est stable thermiquement [12] (voir figure 1.3).

*Figure 1.3 : Différentes mésostructures appartenant à la famille M41S.*



Ces matériaux présentent par ailleurs des surfaces spécifiques importantes. Elle de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup>/g.

La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de tensioactifs cationiques du type ammonium quaternaire ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ), en tant que structurant. En fait, il sera montré plus loin que l'agent structurant ne correspond pas aux molécules isolées du tensioactif, mais aux micelles formées par l'assemblage de ces molécules.

Il faut néanmoins noter qu'en 1990, c'est-à-dire la même année où a été déposé le premier brevet de Mobil Oil concernant la phase MCM-41 [10], une autre équipe de chercheurs de l'Université de Waseda au Japon a publié des résultats sur une silice mésoporeuse [13]. Celle-ci a été préparée par intercalation de cations ammonium quaternaire du type  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  entre les feuillets de la kanémite qui est un silicate de sodium hydraté. Toutefois, les mésopores du matériau obtenu ne présentent pas un arrangement aussi régulier que dans le cas de la MCM-41. De plus, le produit final garde partiellement la « structure » du précurseur kanémite. Par la suite, ces mêmes chercheurs, en coopération avec ceux de Toyota, ont publié de nouveaux résultats concernant leur matériau mésoporeux nommé FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous material, 16 correspondant à la longueur de la chaîne alkyle n, dont ils ont réussi à améliorer l'ordre d'organisation, avec des parois plus rigides [14, 15].

## 2. Phases hexagonales mésoporeuses.

### 2.1. La phase MCM-41.

#### 2.1.1. Synthèse de la phase MCM-41.

##### 2.1.1.1. Différentes conditions de synthèse.

La phase MCM-41 peut s'obtenir par synthèse hydrothermale, à partir de gels silicatés ou aluminosilicatés, en milieu basique et en présence de cations ammonium quaternaire du type  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ( $C_nTMA^+$  avec  $8 < n < 18$ ) [16]. Le tensioactif le plus couramment utilisé est le  $C_{16}TMA^+X^-$ , où  $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$ . Les domaines de compositions molaires revendiqués restent très étendus.

Il a été constaté aussi que le rapport molaire  $C_{16}TMA^+/Si$  dans le gel influe sur la nature du produit formé, et qu'il doit être inférieur à 1, lorsqu'on veut préparer de la phase MCM-41 [16] (tableau 1.2).

**Tableau 1.2 :** Influence du rapport  $C_{16}TMA^+/Si$  sur la nature de la phase obtenue.

$C_{16}TMA^+/Si$	Phases obtenues
< 1	Phase hexagonale MCM-41
~ 1	Phase cubique MCM-48
Entre 1 et 2	Phase lamellaire
~ 2	Sel $[(CTMA)SiO_{2,5}]_8$

Des travaux concernant la synthèse hydrothermale d'une phase mésoporeuse, à 150 °C, avec des pH de synthèse compris entre 10 et 11 et en milieu fluorure, ont été publiés [17]. Dans ces conditions de synthèse, l'obtention de la phase hexagonale est indépendante du rapport molaire  $C_{16}TMA^+/Si$ .

Le traitement hydrothermal se fait généralement en autoclave ou en récipient en téflon fermé, à des températures comprises entre 70 et 150 °C et pour des durées de chauffage variant de 6 à 96 heures. L'influence de la longueur n de la chaîne alkyle du tensioactif et de la température de synthèse, sur la nature du produit formé a été étudiée [18]. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau 1.3 et indiquent que dans la

gamme de température étudiée (100-200 °C), le tensioactif avec la plus courte chaîne alkyle ( $n = 6$ ) conduit soit à des produits amorphes, soit à des matériaux zéolithiques, comme la ZSM-5, tandis que tous les tensioactifs pour le  $n$  compris entre 8 et 16 donnent la phase MCM-41 à 100 ou 150 °C. Par contre, pour des températures de synthèse de 200 °C, la phase hexagonale MCM-41 n'est observée dans aucun cas.

**Tableau 1.3 :** Nature des phases obtenues, en fonction de la longueur  $n$  de la chaîne alkyle et de la température de synthèse).

n	Phases obtenues		
	100 °C	150 °C	200 °C
6	Produit amorphe	ZSM-5	ZSM-5
8	MCM-41		MCM-41
10			
12			
14			
16		Produit amorphe	

Certains auteurs ont pu effectuer des synthèses de la phase MCM-41 à température ambiante. Dans leurs conditions de synthèse, au bout de 5 minutes, ils identifient déjà la phase hexagonale, mais cette dernière n'est vraiment bien organisée qu'après 20 heures de réaction [19, 20]. Il est également possible de préparer des silices mésoporeuses à température ambiante, mais avec des durées de synthèse nettement plus longues (3 à 16 jours) [21].

### 2.1.1.2. Variation de la taille des mésopores en fonction des conditions de synthèse.

Le diamètre des canaux de la phase MCM-41 est fonction de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif. En effet, il sera d'autant plus grand que la chaîne alkyle sera longue. Ainsi en utilisant des tensioactifs  $C_nTMA^+$  avec  $8 \leq n \leq 18$ , il est possible de préparer des matériaux avec des diamètres de pores compris entre 15 et 45 Å.

Pour obtenir des tailles de pores supérieures à 45 Å et pouvant même atteindre 100 Å, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu de synthèse, une molécule organique hydrophobe. Ceci est le cas du 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) [16].

### 2.1.1.3. Incorporation d'un autre élément dans la « charpente » silicique de la MCM-41.

Dès le début, les chercheurs de Mobil ont incorporé de l'aluminium dans la phase MCM-41, afin de conférer des propriétés acides à ce nouveau matériau. Diverses études ont été faites par la suite, pour améliorer l'incorporation de l'aluminium et notamment pour abaisser le rapport Si/Al. Une phase MCM-41 avec un rapport Si/Al = 2, où tout l'aluminium est en coordinence 4, dans le produit brut de synthèse a été obtenue avec succès [22].

Des éléments autres que l'aluminium, ont été incorporés dans la phase MCM-41 (tableau 1.4)

*Tableau 1.4 : Synthèses de phase MCM-41 (T est un élément incorporé dans la charpente silicique.*

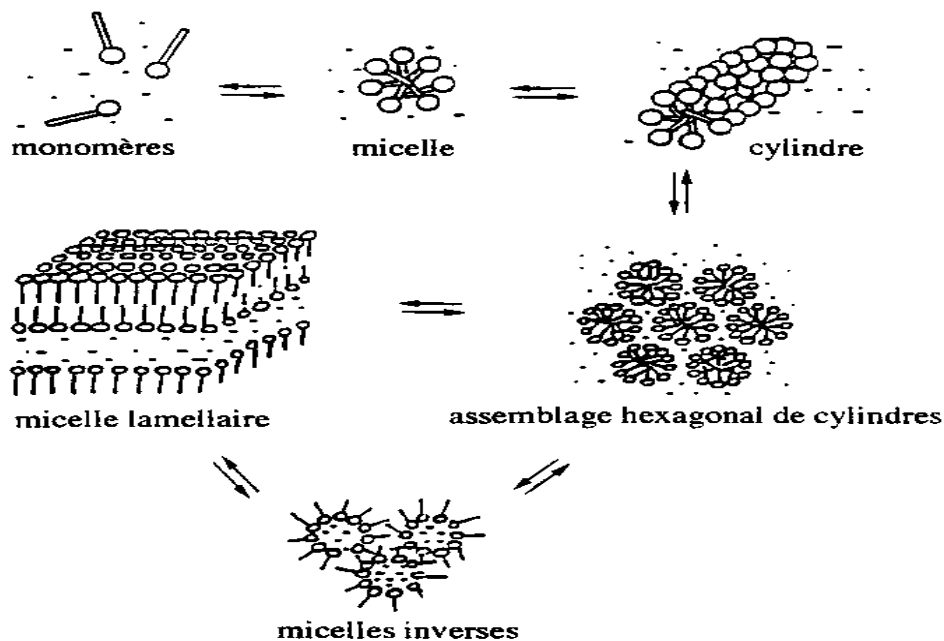
T	Si/T min.	Température (°C)	Durée
Al	2	100	16-70 h
B	6,25	100	1 j
Fe	75	150	7-10 j
Ga	30	150	3 j
Mn	11	20-150	3 j
Ti	5	150	2 j
V	60	100	6 j
Sn	83	110	5 j

### 2.1.1.4. 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 [23]. 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, anionique 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 1.4). 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 1.4 :** Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif [5].

A titre d'exemple, le tableau 1.5 indique les différentes configurations du bromure d'hexadecyltriméthylammonium 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 [24].

**Tableau 1.5 :** Différentes configurations de  $C_{16}TMABr$  dans l'eau, en fonction de la concentration en tensioactif, à 25 °C.

% en poids de $C_{16}TMABr$	Configurations
0,03 – 11	Micelles sphériques
11 – 20,5	Micelles cylindriques
26 – 65	Arrangement hexagonal de micelles cylindriques ( $H_1$ )
> 65	Arrangement cubique (C), puis phase lamellaire ( $L_\alpha$ )

#### **2.1.1.5. Elimination du tensioactif.**

Le tensioactif peut être éliminé complètement par calcination, ou partiellement par extraction [25]. L'étape de la calcination se révèle toutefois gênante pour les matériaux où ont été incorporés certains éléments comme l'aluminium ou le bore, car ceux-ci peuvent être partiellement extraits de la charpente, au cours du traitement thermique. Ces phénomènes ont lieu sous l'action de l'eau formée lors de la calcination, par des réactions de déshydroxylation et/ou de la combustion de matières organiques. Pour cette raison, certains chercheurs procèdent d'abord à une calcination sous azote, avant de calciner sous air, celles-ci varient entre 350 et 650 °C.

#### **2.1.2. Les mécanismes proposés pour la formation de la phase MCM-41.**

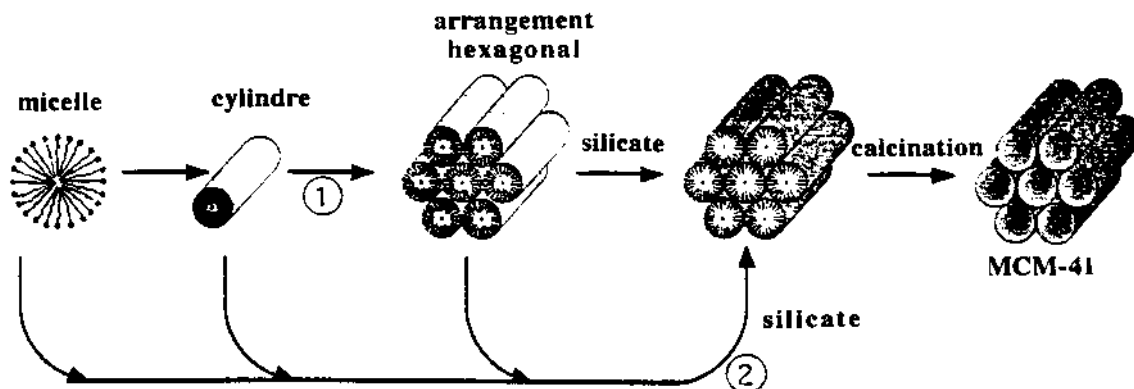
Trois importants mécanismes de formation ont été proposés. Ceux-ci font intervenir des interactions électrostatiques entre le tensioactif cationique  $S^+$  (S pour surfactant) et les espèces inorganiques anioniques  $I^-$  (mode  $S^+I^-$ ). Toutefois, avant de décrire ces mécanismes, il est nécessaire de rappeler la définition et le rôle du tensioactif.

##### **2.1.2.1. Mécanismes proposés par Beck et coll.**

D'après Beck et coll. [26], les molécules de tensioactifs sont organisées dans le mélange de synthèse sous forme de micelles cylindrique, réparties selon un arrangement hexagonal. Les atomes d'azote quaternaire situés en surface de la micelle confèrent à celles-ci une charge positive. Au cours de la réaction, la matrice minérale s'organise progressivement autour de ces micelles.

La figure 1.5 illustre le mécanisme de formation proposé par ces auteurs. Celui-ci est appelé « Liquid Crystal Templating » (LCT) et il peut se produire selon deux processus :

- 1) Les micelles cylindriques de tensioactifs s'organisent dans un arrangement hexagonal noté  $H_1$ , puis les espèces minérales polycondensent autour des surfaces hydrophiles des micelles pour former les parois du solide mésoporeux (figure 1.5, mécanisme 1).
- 2) Le second processus est basé sur une interaction entre les espèces minérales et les micelles cylindriques, conduisant ainsi à des bâtonnets enrobés de silice, qui s'arrangent ensuite dans un réseau hexagonal (figure 1.5, mécanisme 2).



**Figure 1.5 :** Mécanismes proposés par Beck et coll., pour la formation de la phase MCM-41 [26].

La seconde hypothèse semble plus vraisemblable, puisque les concentrations en tensioactif utilisées pour les synthèses sont souvent inférieures à celles requises pour obtenir un arrangement hexagonal de micelles cylindrique. Toutefois, certains auteurs ont montré que des concentrations élevées de tensioactifs neutre, sont en faveur du mécanisme 1

### 2.1.2.2. Mécanisme proposé par Chen et coll.

Ces auteurs apportent des précisions aux mécanismes déjà proposés [27], dans le sens où ils permettent de trancher en faveur du second mécanisme. En effet, grâce à une étude *in-situ* par RMN  $^{15}\text{N}$ , ces auteurs ont constaté l'absence d'arrangement

hexagonal ( $H_1$ ) de micelles cylindriques, au cours de la réaction. Ils excluent ainsi le premier mécanisme proposé par Beck et coll. Selon eux, comme l'illustre la figure 1.6, les espèces silicates interagissent avec les micelles cylindriques pour former une enveloppe tubulaire constituée de deux à trois monocouches de silice autour de la surface externe des micelles. Ces espèces organosiliciques s'assemblent ensuite spontanément pour former une structure ordonnée à longue distance, caractéristique de la phase MCM-41. Le chauffage ultérieur du gel permet la poursuite de condensation de la silice. L'évolution de la condensation a pu être vérifiée par résonance magnétique nucléaire du solide  $^{29}\text{Si}$ , puisqu'on note effectivement une augmentation du rapport  $Q^4/(Q^2+Q^3)$ , au cours de la synthèse. Cette condensation ne peut cependant pas être complète car des espèces  $\text{SiO}^-$  sont nécessaires pour compenser les charges des ions alkylammonium.

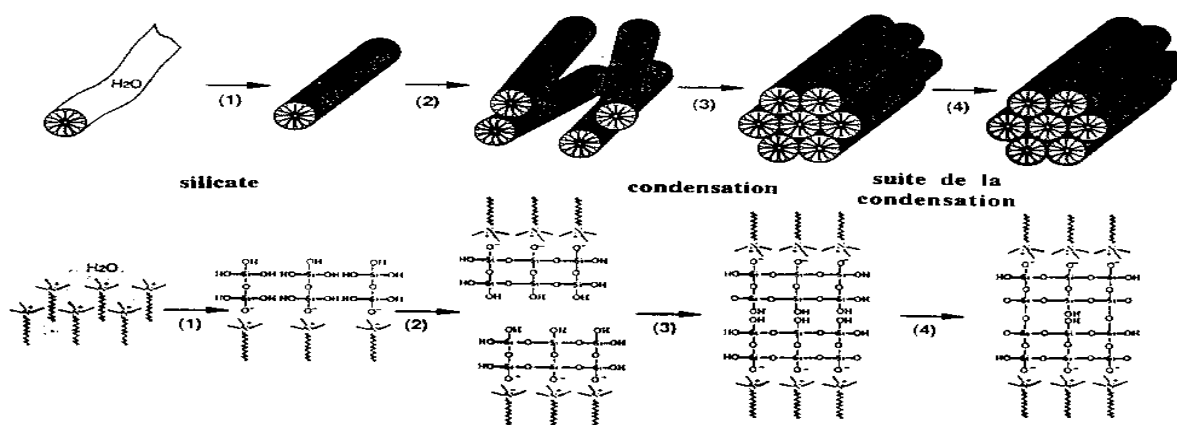


Figure 1.6 : Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Chen et coll.[27].

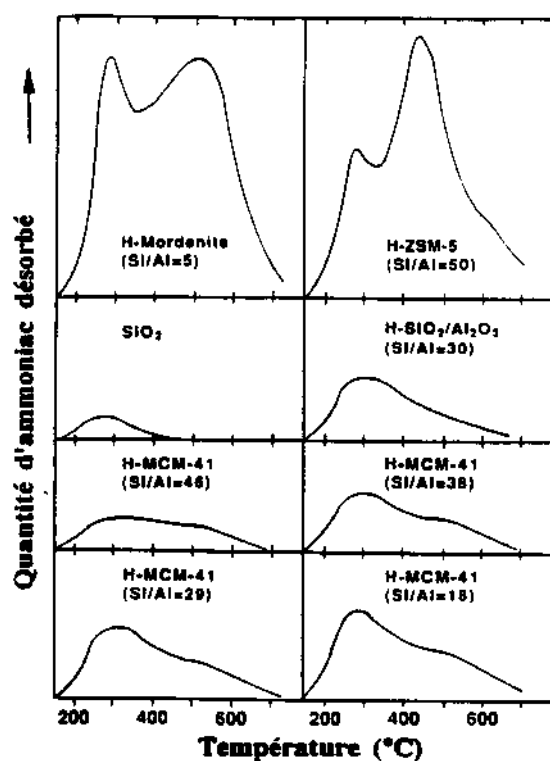
### 2.1.3. Les différentes caractéristiques de la phase MCM-41.

#### 2.1.3.1. Acidité liée à l'incorporation d'aluminium.

L'acidité de surface des aluminosilicates est directement liée à l'aluminium de structure. La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium en coordinence tétraédrique donne lieu à une charge négative en excès. Celle-ci peut être compensée par exemple, par un proton. L'association d'un proton et d'un aluminium tétraédrique constitue alors un site acide de type Brønsted. Ce type d'aluminium peut générer également des sites acides de Lewis ou des sites appelés superacides.

Le nombre de sites acides et la force d'acidité de chaque site sont directement liés au rapport Si/Al. Plus ce rapport est bas, plus la densité des sites acides est élevée, la force des sites acides étant inversement proportionnelle à leur nombre.

Dès le départ, les chercheurs de Mobil ont incorporé de l'aluminium dans leurs matériaux mésoporeux. D'autres chercheurs ont pu déterminer l'acidité de ces matériaux par thermodésorption programmée d'ammoniac, pour des échantillons présentant différents rapports Si/Al [25]. Comme on peut le voir sur la figure 1.13, ils ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus pour une silice et une silice-alumine amorphe ainsi que pour deux types de zéolithe (mordenite et ZSM-5).



*Figure 1.7 : Thermodesorption programmée d'ammoniac pour différentes phases MCM-41, comparée à celle d'autres matériaux.*

L'incorporation d'aluminium dans la charpente (Al<sup>IV</sup>) de la phase MCM-41 génère des sites acides aussi bien de type Brönsted que Lewis [39]. Le nombre de sites acides augmente avec la quantité d'aluminium incorporée dans la structure, mais par contre le rapport du nombre de sites acides de type Brönsted sur ceux de type Lewis (B/L) est indépendant du rapport Si/Al.

### 3. Application de la phase MCM-41.

Depuis la découverte des matériaux mésoporeux du type MCM-41, le nombre d'applications ne cesse 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 comparables à celles des zéolithes. Les aluminosilicates mésoporeux présentent toutefois l'avantage de pouvoir traiter des molécules plus grosses que n'importe quelle autre zéolithe. On peut citer par exemple l'utilisation d'un aluminosilicate de type MCM-41 comme catalyseur acide pour l'alkylation de Friedel-Crafts de composés aromatiques volumineux avec l'alcool cinnamique [40], 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 [41]. Les résultats obtenus indiquent que les aluminosilicates du type MCM-41 présentent des propriétés catalytiques intéressantes et conduisent principalement à des essences (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) et à des produits de distillation intermédiaires (C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub>), avec peu de composés aromatiques.

La substitution du silicium par des éléments comme le titane ou le vanadium confère aux matériaux mésoporeux des propriétés catalytiques pour les réactions rédox comme l'oxydation sélective d'hydrocarbures [42]. L'activité de la Ti-MCM-41 est particulièrement intéressante pour l'oxydation de molécules organiques volumineuses [43, 44]. La préparation d'une phase MCM-41 supportée au titane, en greffant un titanocène sur la surface interne d'une silice mésoporeuse, a été réalisée avec succès [45, 47]. Ce matériau a servi de catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène ou d'autres alcènes cycliques plus volumineux.

La phase MCM-41 présente un fort potentiel en tant que support de catalyseur, grâce à sa stabilité thermique élevée, sa grande surface spécifique (jusqu'à 1250 m<sup>2</sup>/g). Ainsi, On peut citer l'utilisation d'une phase MCM-41 comme support de platine (Pt-

MCM-41), afin de la tester comme catalyseur dans l'oxydation du monoxyde de carbone, à basse température [45]. Les taux de conversion mesurés varient en fonction du mode d'incorporation du platine (échange d'ions ou imprégnation, la dispersion du platine est différente dans chaque cas). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons où le platine a été incorporé par imprégnation, probablement en raison de la plus petite taille observée pour les particules de platine introduites au moyen de ce procédé.

En utilisant des aluminosilicates mésoporeux comme support de catalyseur, on peut grâce à leur acidité même faible, préparer un catalyseur bifonctionnel. Ceci est le cas des matériaux préparés par l'équipe de Corma [48]. Ils ont introduit un complexe NiMo (12 % MoO<sub>3</sub>, 3 % NiO) dans un aluminosilicate du type MCM-41, afin de le tester pour l'hydrocraquage de gasoil. En comparant ce matériau avec une zéolithe Y ou une silice-alumine amorphe, toutes deux supportées au NiMo, il apparaît que le matériau NiMo-MCM-41 présente de bonne plus performances, sous certaines conditions.

Comme autre domaine d'application non sans importance, celui de l'électronique où il a été possible d'utiliser les MCM-41 comme support de substances semi-conductrices [46] et support de molécules pour le traitement des huiles [49].

#### **4. Précurseur de la phase organisée.**

Le précurseur minérale de la FSM-16 est un silicate de sodium hydraté [50]: NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3H<sub>2</sub>O. Elle présente une structure en feuillets se formant de monocouches de tétraèdres SiO<sub>4</sub>. La structure exacte n'a pas été bien déterminée. Toutefois, différentes voies de synthèse ont été déjà décrites ainsi que des propriétés d'échange de la kanémite [51]. En effet, les cations Na<sup>+</sup> présents dans l'espace interfoliaire de la kanémite peuvent être échangés par des cations organiques.

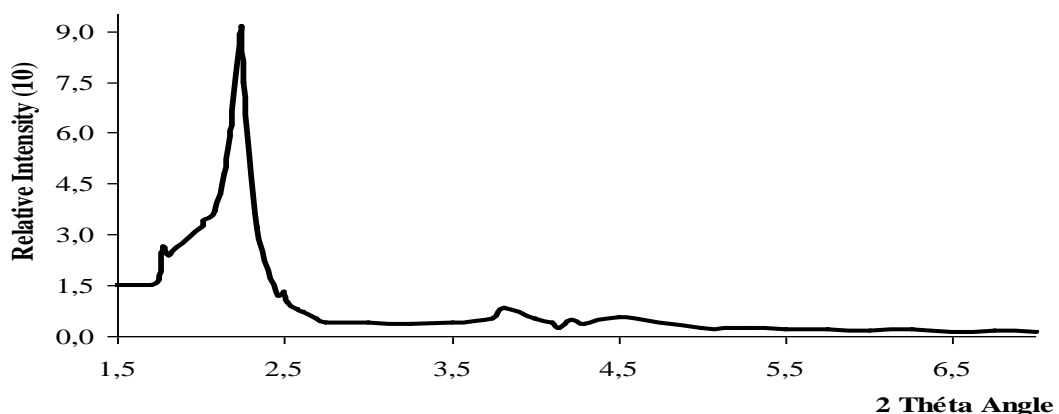
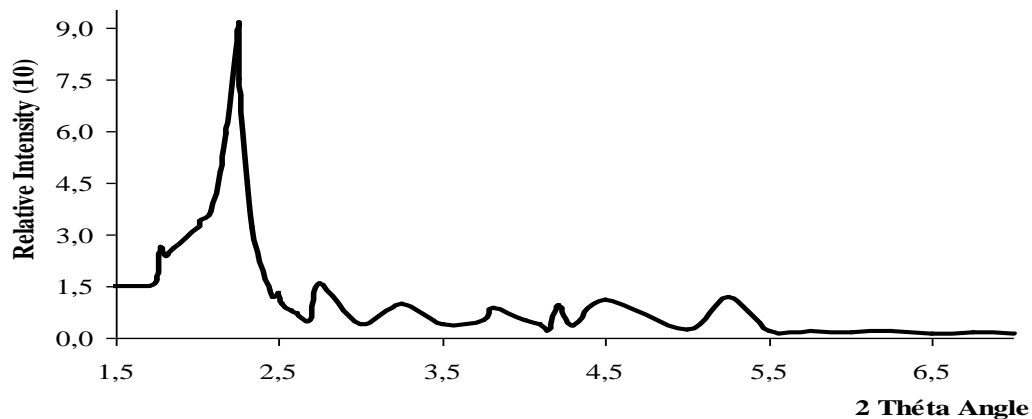
La procédure de synthèse de la kanémite [13] consiste en un traitement thermique d'une solution de silicate de sodium (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2) à 700 °C, suivi d'un traitement à l'eau.

#### **4.1. Comparaison entre les phases mésoporeuses formées.**

Pour être comparée à la phase MCM-41, la phase FSM-16 a été préparée selon la procédure déjà décrite [13].

Les chercheurs de Mobil [54] ont étudié la différence entre les deux phases mésoporeuses. Ils ont d'ailleurs préparé la phase MCM-41, à pH élevé, en utilisant la kanémite comme source de silice. Ils ont constaté que la phase FSM-16 présente des pores de taille similaire à ceux de la phase MCM-41, mais avec une distribution en taille plus large. Par ailleurs, ils ont noté que les matériaux de type MCM-41 ont un volume poreux total et une capacité d'adsorption d'hydrocarbure cinq fois plus élevés que la phase FSM-16.

Le diffractogramme de la phase FSM-16 présente un seul pic intense aux bas angles, contrairement aux quatre pics caractéristiques du diffractogramme de la phase MCM-41 [36]. Ils attribuent ce phénomène à un arrangement désordonné des canaux. Par ailleurs, ils ont noté une meilleure stabilité thermique et hydrothermique pour la phase FSM-16 qui s'explique un degré de condensation plus élevé des espèces silicates, constituant les parois de cette phase.



*Figure 1.9* :: Diffractogramme de rayons X correspondant à la phase MCM-41.

## 5. Généralisation du concept.

La formation des matériaux appartenant à la famille M41S est basée sur les interactions électrostatiques entre le tensioactif cationique  $S^+$  (S pour surfactant) et les espèces inorganiques anioniques  $I^-$  (mode  $S^+I^-$ ). Ce mode de synthèse n'a conduit initialement qu'à des charpentes à base de silice. La synthèse de composés mésoporeux a été généralisée à d'autres oxydes, ainsi qu'à des sulfures [55, 56]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence trois nouveaux modes de synthèse. Le premier de ces modes implique la condensation d'espèces inorganiques cationiques  $I^+$  avec un tensioactif anionique  $S^-$  [mode ( $S^-I^+$ )]. Les deux autres modes consistent en la condensation d'espèces inorganiques chargées, en présence de molécules de tensioactifs de même charge, nécessitant ainsi la présence de contre-ions de charge opposée (mode  $S^+X^-I^+$  avec  $X^- = Cl^-, Br^-$  ou mode  $S^-M^+I^-$  avec  $M^+ = Na^+, K^+$ ). Les tensioactifs anioniques les plus souvent utilisés sont les sulfates ou les phosphates d'alkyle, avec une longue chaîne hydrophobe pouvant comprendre 8 à 22 atomes de carbone. Le tableau 1.6 récapitule les phases obtenues avec ces divers modes de synthèse.

Il est possible de préparer des mésophases silicique, en milieu acide, suivant le mode  $S^+X^-I^+$  [55, 56]. Différentes structures peuvent être obtenues en fonction du cation ammonium quaternaire utilisé. Une nouvelle phase de symétrie cubique appelée SBA-1 (SBA pour Santa Barbara) a pu être ainsi préparée avec des tensioactifs à plus grosse tête (alkyltriéthylammonium, hexadécyléthyl-pipéridium). Elle présente une grande cage d'environ 30 Å de diamètre. Parallèlement, les tensioactifs géminés  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_8N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}$  conduisant à une nouvelle phase de symétrie hexagonale tridimensionnelle SBA-2, qui présente des supercages de 35 Å de diamètre et une surface spécifique de 600 m<sup>2</sup>/g. Les tensioactifs à longue chaîne (alkyltriméthylammonium avec  $n = 20, 22$ ) ou à bichaîne (dialkyldiméthylammonium) favorisent la formation de la phase lamellaire, tandis que les cations

alkyltriméthylammonium ( $12 \leq n \leq 18$ ) conduisant à une phase hexagonale, nommée SBA-3 qui est isostructurale de la phase MCM-41.

Comme cela est mentionné dans le tableau 1.6, les modes de synthèse  $S^+I^-$  et  $S^-I^+$  conduisent à des phases hexagonales autres que siliciques. Celles déjà préparées [55, 56] ne sont malheureusement pas stables thermiques. Par ailleurs, Une alumine mésoporeuse a été préparée, par une méthode de précipitation, en utilisant de l'urée [57]. La structure hexagonale de ce matériau est conservée après calcination à 600 °C, mais elle se désordonne au cours du traitement thermique, contrairement à la phase MCM-41.

Par la suite, un cinquième mode de synthèse  $S^0I^0$  vu le jour en utilisant des tensioactifs neutres, tels des amines primaires ou des oxydes de polyéthylène [58, 59]. Le mécanisme de formation repose alors sur des liaisons hydrogène entre la charpente inorganique et les molécules de tensioactifs. Des exemples de produits ainsi élaborés sont donnés dans le tableau 1.6.

L'utilisation d'amines primaires a permis de préparer des silices mésoporeuses aux phases HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), présentant des parois plus larges par rapport aux phases MCM-41. Du fait que le tensioactif utilisé est neutre, il est facile de le récupérer par une simple extraction avec un solvant. Divers éléments ont pu être incorporés dans la charpente silicique à savoir : le titane [60 61] ou l'aluminium [62, 63]. Les matériaux aluminosiliciques préparés par l'équipe de Mokaya [24] présentent d'ailleurs une acidité plus forte que les phases Al-MCM-41. De plus, ils ont été testés en tant que catalyseurs pour le craquage du cumène et leur activité catalytique apparaît similaire à celle d'une zéolithe Y.

Un aluminophosphate présentant une mésostructure lamellaire peut être préparé en présence d'amines du type  $C_nH_{2n+1}NR_2$  avec  $R = H$  ou  $CH_3$  [63].

Par hydrolyse de tétrathoxysilane (TEOS) en présence d'oxyde de polyéthylène (POE), des matériaux mésoporeux nommés MSU-X (Michigan State University, X permettant de distinguer les différentes familles de POE utilisées) ont pu être préparés [64]. L'avantage des oxydes de polyéthylène par rapport aux amines, réside dans le fait qu'ils sont moins chers, non toxiques et également biodégradables.

La structure des matériaux obtenus est basée sur un arrangement désordonné de canaux avec un diamètre pouvant être compris entre 20 et 58 Å. En plus des silices, ces chercheurs ont également réussi à synthétiser une alumine mésoporeuse qui est stable après calcination à 500 °C et qui présente alors un diamètre de pore de 48 Å et une surface spécifique de 420 m<sup>2</sup>/g. Ces auteurs revendiquent par ailleurs la synthèse d'oxydes de titane, d'étain et de zirconium mésoporeux, mais sans donner de détails sur ces composés.

Des chercheurs [65, 66] a utilisé des oxydes de polyéthylène pour synthétiser des silices mésoporeuses. Ils ont ainsi obtenu trois différents types de mésophases (hexagonale, cubique et lamellaire). Ils ont par ailleurs fait une étude intéressante sur le mécanisme de formation de la phase hexagonale. En utilisant un mélange tensioactif/eau de concentration élevée (50 %), ils ont mis en évidence l'existence d'un arrangement hexagonal H<sub>1</sub> de micelles cycliques. Après ajout de tétraméthoxysilane (TMOS), cette phase est détruite par le méthanol issu de l'hydrolyse de TMOS, mais réapparaît dès que l'alcool est extrait du mélange. Le traitement de ce mélange pendant quelques heures d'abord à température ambiante, puis à 45 °C, conduit à la formation d'une mésophase silicique de symétrie hexagonale. Le mécanisme de formation de cette phase serait donc analogue au mécanisme 1 proposé précédemment [16].

On peut ainsi constater, le nombre impressionnant de travaux qui ont été effectués sur les matériaux mésoporeux. Les données du tableau 1.6 permettent d'avoir une vue générale sur l'ensemble des mésophases qui ont été préparées

*Tableau 1.5 : Différents modes de synthèse de matériaux mésostructurés.*

	Modes	Exemples (structure, type)
Tensioactif cationique	$S^+I^-$	Silice : MCM-41 (hexagonale), MCM-48 (cubique $Ia\bar{3}d$ ), MCM-50 (lamellaire). Oxyde de tungstène (lamellaire, hexagonale) Oxyde d'antimoine (lamellaire, cubique $Ia\bar{3}d$ , hexagonale) Sulfure d'étain (lamellaire)
	$S^+X-I^+$	Silice : SBA-1 (cubique $Pm\bar{3}n$ ), SBA-2 (hexagonale $P6_3/mmc$ ), SBA-3 (hexagonale) Silice (lamellaire) Phosphate de zinc (lamellaire)
Tensioactif anionique	$S^-I^+$	Oxyde de Mg, Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Zn (lamellaire) Oxyde de plomb (lamellaire, hexagonale) Oxyde d'aluminium (hexagonale) Oxyde de titane (hexagonale)
	$S^-M^+I^-$	Oxyde de zinc (lamellaire) Oxyde d'aluminium (lamellaire)
Tensioactif neutre	$S^0I^0$	Silice : HMS (hexagonale) ; MSU-X (hexagonale) Silice (lamellaire, cubique $Ia\bar{3}d$ , hexagonale) Oxyde d'Al, Ti, Zr, Sn (hexagonale) Phosphate d'aluminium (lamellaire)

## **Chapitre II :**

# **Méthodes Expérimentales**

## **Préparation des échantillons.**

### **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.

### **1.2. Mise en œuvre de la synthèse.**

Les différents modes opératoires utilisés sont décrits dans le chapitre suivant. Les synthèses sont réalisées généralement à température ambiante, en récipient ouvert. Les béchers utilisés sont en polypropylène. Toutes les synthèses se font sous agitation. Les solides obtenus sont filtrés, lavés 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 2.1 : 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
	Tétraméthoxysilane (TMOS)	> 98 % TMOS	Fluka
	Hexafluorosilicate d'ammonium	98 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Prolabo
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
	Chlorure d'aluminium hexahydrate	99 % AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Prolabo
Anions hydroxyles	Soude en pastilles	> 98 % NaOH	Prolabo
Tensioactifs	Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium	25 % C <sub>16</sub> TMACl dans H <sub>2</sub> O	Fluka
	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	~ 98 % C <sub>16</sub> TMABr	Fluka

### 1.3. Calcination des échantillons bruts de synthèse.

La mésoporosité ou la microporosité des matériaux étant occupée par des molécules de tensioactif, il est possible de la rendre accessible en procédant à une calcination, les produits bruts de synthèse sont donc disposés dans des creusets en porcelaine et calcinés sous air, dans un four de type Nagat, programmable en température. Le profil thermique généralement adopté est représenté sur la figure 2.1. Dans certains cas, le palier à 600 °C est prolongé jusqu'à 96 heures.

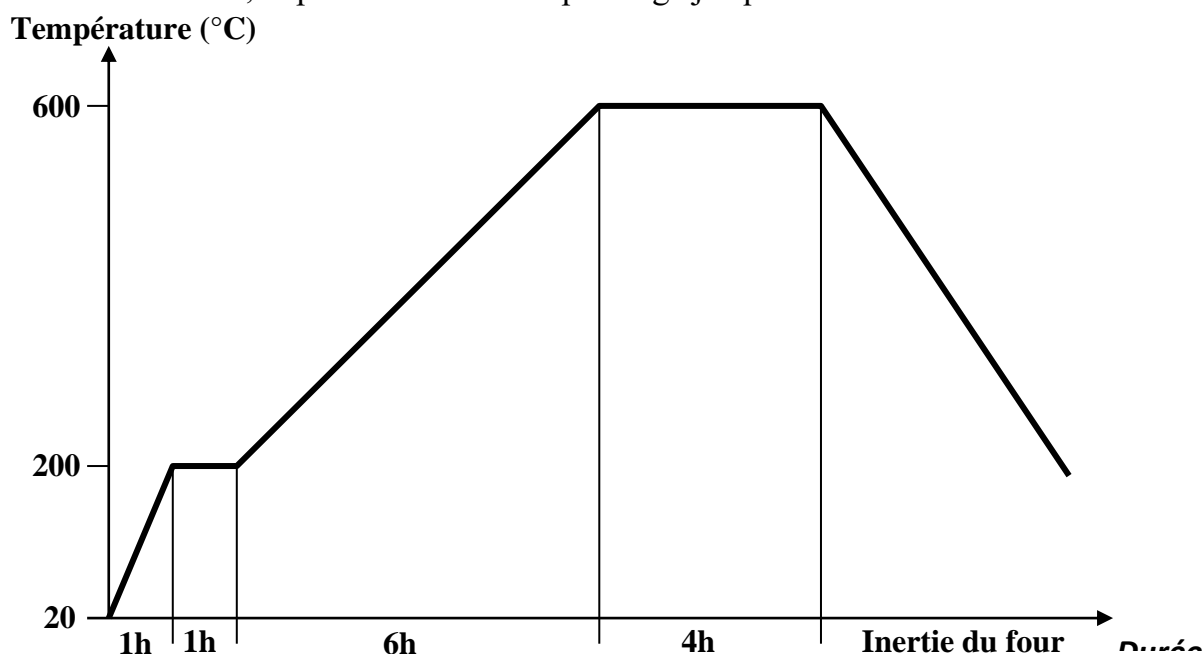


Figure 2.1 : Profil thermique utilisé pour la calcination des échantillons bruts de synthèse.

## 2. Techniques de caractérisation.

### 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 a 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.

## **2.2. Diffraction de 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 ( $\sim 300 \text{ mg}$ ). 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.

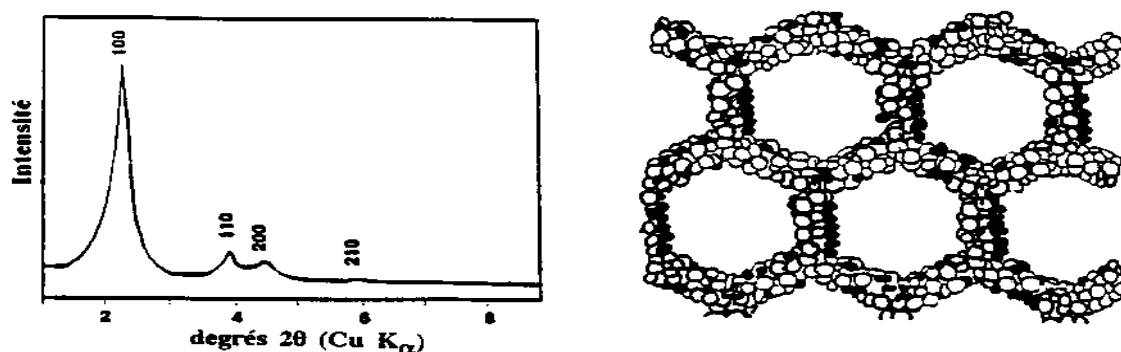
L'identification des phases est réalisée à l'aide du logiciel PHILIPS APD 1700 version 4.0, en utilisant la bande de données du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data)

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  $30 \text{ \AA}$  et correspondante au plan (100). Elle est accompagnée de quelques pics beaucoup moins intenses correspondants aux plans (110), (200) et (210). Ces différents pics s'indexent dans un système hexagonal.

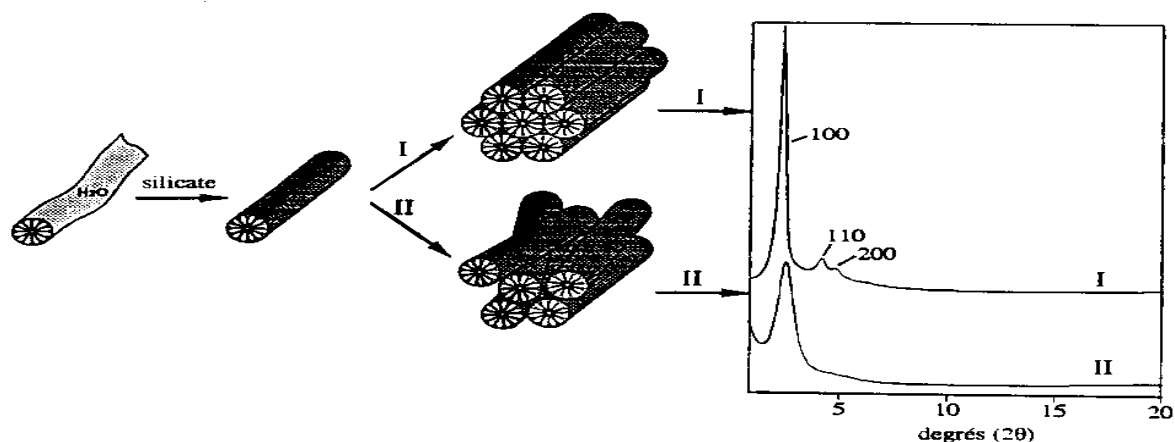
L'absence de pics aux grands angles et parallèlement la présence d'une large bosse vers  $20\text{-}25^\circ$  ( $2\theta$ ) qui est généralement attribuée à de la silice amorphe, semble

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.

Comme il est illustré sur la figure 2.3, certains matériaux du type MCM-41, présentent seulement le premier pic vers  $2\theta=1,5^\circ$ . Ce phénomène est attribué à un arrangement désordonné des bâtonnets tensioactifs/silicates [1],



**Figure 2.2 :** *Diffraction de rayons X de la phase MCM-41 et une représentation schématique de la structure suivant [001].*



**Figure 2.3 :** *Diffraction de rayons X correspondant à des matériaux mésoporeux.*

Des études sur l'adsorption d'eau [2] ou de certaines molécules organiques [3] 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 :  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{silicate}} - \varepsilon_{\text{adsorbat}}$  [4]. La diminution d'intensité des pics est d'autant plus importante que  $\Delta\varepsilon$  est

faible.

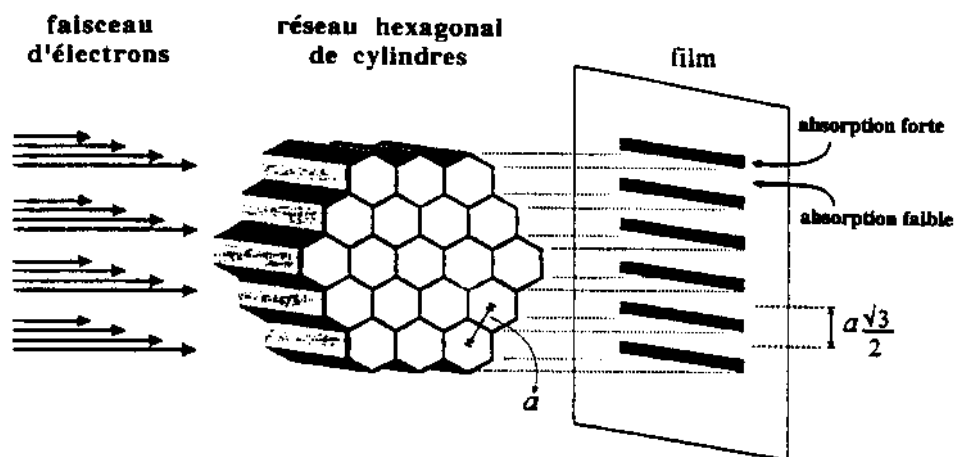
### 2.3. Microscopie électronique à transmission.

Comme le montre la figure 2.4, il est possible d'observer l'arrangement hexagonal des canaux, par microscopie électronique à transmission. Cette technique permet également d'avoir un ordre de grandeur du diamètre des canaux et de l'épaisseur des parois. Celle-ci est généralement de l'ordre de 10 Å.



*Figure 2.4 : Cliché de microscopie électronique à transmission*

Sur des clichés de microscopie électronique à transmission de matériau du type MCM-41, on observe parfois des lignes parallèles et équidistantes. Certains chercheurs ont suggéré que ces domaines correspondaient à des structures lamellaires [5], tandis que d'autres l'ont attribué au réseau hexagonal qui est suffisamment régulier pour donner des franges en projection, pour une certaine orientation de l'échantillon [2]. Cette seconde hypothèse est schématisée sur la figure 2.5.



*Figure 2.5 : Schéma montrant la « structure lamellaire » apparente, à partir de la projection d'un réseau hexagonal de cylindres.*

## 2.4. Analyses thermiques.

### 2.4.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.).

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et une référence, tous deux soumis au même traitement thermique. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence des phénomènes ou transformations physiques et chimiques susceptibles d'affecter l'échantillon.

Les enregistrements des courbes d'A.T.D. sont effectués entre 20 et 750 °C, en utilisant comme appareillage un microanalyseur thermique BDL-SETARAM M2 de type Mazières, avec une vitesse linéaire de chauffe (10 °C/min) et sous balayage d'air (débit de 0,2 l/h). Les quantités d'échantillon nécessaires à l'analyse sont de l'ordre de 5 à 20 mg.

### 2.4.2. Analyse thermogravimétrique (A.T.G.).

La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, principalement causée par le départ d'eau et par la destruction de matière organique.

Les thermogrammes sont réalisés à l'aide d'un thermoanalyseur Mettler 1, sous un balayage d'air (débit de 3l/h). La vitesse de montée en température est

généralement de 4°C/min entre 20 et 900 °C. L'analyse nécessite environ 100 mg d'échantillon, disposé dans un creuset en platine.

Pour les échantillons purement siliciques, l'analyse thermique permet de déterminer leur teneur en eau, matière organique et silice.

## **2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN).**

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une technique primordiale dans l'étude de l'environnement chimique ou de l'ordre structural à courte distance, utilisant le noyau atomique comme sonde locale. Elle est basée sur l'interaction de noyaux atomiques possédant un moment magnétique non nul, avec un champ magnétique extérieur  $B_0$ . Cette interaction génère, par effet zeeman, des niveaux énergétiques entre lesquels peuvent se produire des transitions suite à l'application d'une onde de type radiofréquence.

### **2.5.1. Résonance magnétique nucléaire du solide.**

Contrairement aux spectres bien résolus obtenus en RMN du liquide, un élargissement des raies est observé en RMN du solide. Ce phénomène est dû aux couplages dipolaires existant entre les moments magnétiques des noyaux, mais également à l'anisotropie du déplacement chimique.

Pour s'affranchir de ces problèmes et améliorer la résolution des spectres RMN du solide, on opère de la manière suivante :

- l'irradiation se fait par vague d'impulsions radiofréquences pour diminuer les interactions dipolaires ;
- l'échantillon est mis en rotation autour d'un axe incliné d'un angle de 54°44' (angle magique) par rapport à la direction du champ magnétique principal  $B_0$ . Cette rotation à l'angle magique (RAM) permet de réduire les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique.

Les différents spectres de RMN du solide ont été réalisés sur un spectromètre haute résolution BRUCKER MSL 300 HP (champ  $B_0$  de 7 Tesla), à l'aide de sondes permettant la rotation à l'angle magique au sein du laboratoire de matériaux minéraux

de Mulhouse. Les principales caractéristiques des noyaux étudiés sont répertoriées dans le tableau II.2. Dans le cas du silicium 29, le temps de recyclage T a été choisi en fonction du temps de relaxation  $T_1$  ( $T = 5 T_1$ ), mesuré pour un de nos échantillons par RMN RAM  $^{29}\text{Si}$ , en utilisant la méthode de saturation progressive.

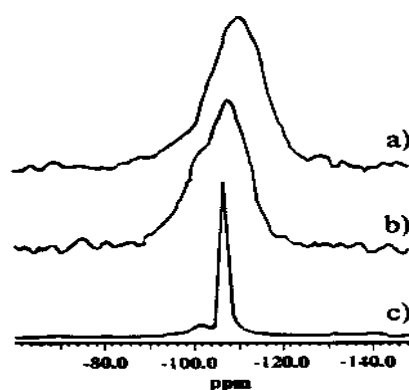
**Tableau 2.2 :** Caractéristiques des noyaux étudiés par RMN du solide.

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de résonance à 7 T (MHz)	Temps de recyclage (s)	Référence
$^{29}\text{Si}$ <b>a</b>	$\frac{1}{2}$	4,7	59,631	480	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{27}\text{Al}$ <b>b</b>	$\frac{5}{2}$	100,0	78,206	3	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$^{19}\text{F}$ <b>c</b>	$\frac{1}{2}$	100,0	282,407	6	$\text{CFCl}_3$

**a** et **b**: Sondes Bruker avec porte échantillon de diamètre respectifs 7 mm et 4 mm. **c** : Sonde Doty avec porte échantillon de diamètre 5 mm.

La résonance magnétique nucléaire du silicium 29 permet d'avoir d'amples informations sur le degré de polymérisation de la silice.

Comme le montre la figure 2.6, le spectre d'une phase MCM-41 est nettement moins bien résolu que celui d'une zéolithe Y, et se rapproche ainsi du spectre d'une silice amorphe.



**Figure 2.6 :** Spectres RMN RAM  $^{29}\text{Si}$  comparés a) d'une silice amorphe, b) d'une phase MCM-41 calcinée, c) d'une zéolithe.

Le spectre d'une phase MCM-41 présente généralement deux types de déplacements chimiques qui sont situés approximativement vers  $-100$  et  $-110$  ppm (référence TMS). Ce dernier déplacement correspond vraisemblablement à des atomes

de silicium de type Q<sup>4</sup> (1 atome de silicium lié à 4 atomes de silicium : Si(OSi)<sub>4</sub>), tandis que celui vers – 100 ppm correspondrait à des atomes de silicium de type Q<sup>3</sup> (1 atome de silicium lié à 3 autres atomes de silicium : HO-Si(OSi)<sub>3</sub> ou –O-Si(OSi)<sub>3</sub>). La présence de ce second type révèle que la polymérisation de la silice est incomplète, même après calcination.

## 2.6. Volumétrie et microcalorimétrie d'adsorption gazeuse\*.

Toutes les mesures d'adsorption ont été effectuées au Laboratoire LEPMI DE Grenoble.

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons calcinés (environ 50 mg) sont dégazés à 200 °C, sous une pression de vapeur d'eau résiduelle de 1,33 Pa, en utilisant l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) [6]. Cette dernière permet d'imposer une vitesse de déshydratation de l'échantillon (0,35 mg/h). Les échantillons bruts de synthèse dont on veut évaluer la surface spécifique externe, sont préalablement dégazés à température ambiante, sous un vide 10<sup>-2</sup> Pa.

Les mesures d'adsorption ont été réalisées à 77 K, au moyen d'un appareil de volumétrie « point par point » type ASAP2010 entièrement automatisé. L'introduction de l'adsorbat (azote ou argon) est effectuée lentement et de manière constante (~2 cm<sup>3</sup>/h), en vérifiant que les conditions de quasi-équilibre sont remplies [8].

L'azote a été utilisé comme adsorbat pour la détermination des surfaces spécifiques et de la porosité. D'une taille moléculaire voisine, ils permettent de déceler une porosité de même ordre de grandeur, mais différent par la présence d'un moment quadripolaire permanent dans le cas de l'azote. Ce moment réagit avec les sites polaires de la surface de l'adsorbat. Par exemple, dans le cas d'une surface hydroxylée, une orientation statistique préférentielle de la molécule d'azote est induite par le champ du proton. Il en résulte une variation de l'encombrement stérique ( $\sigma_{N_2}$ ) en fonction de l'état de surface ( $(0,128 \leq \sigma_{N_2} \leq 0,162)$  nm<sup>2</sup>), ce qui peut conduire à des valeurs de surfaces spécifiques surévaluées dans le cas d'échantillons non poreux ou mésoporeux. Par contre, la molécule d'argon peut être considérée comme une sphère

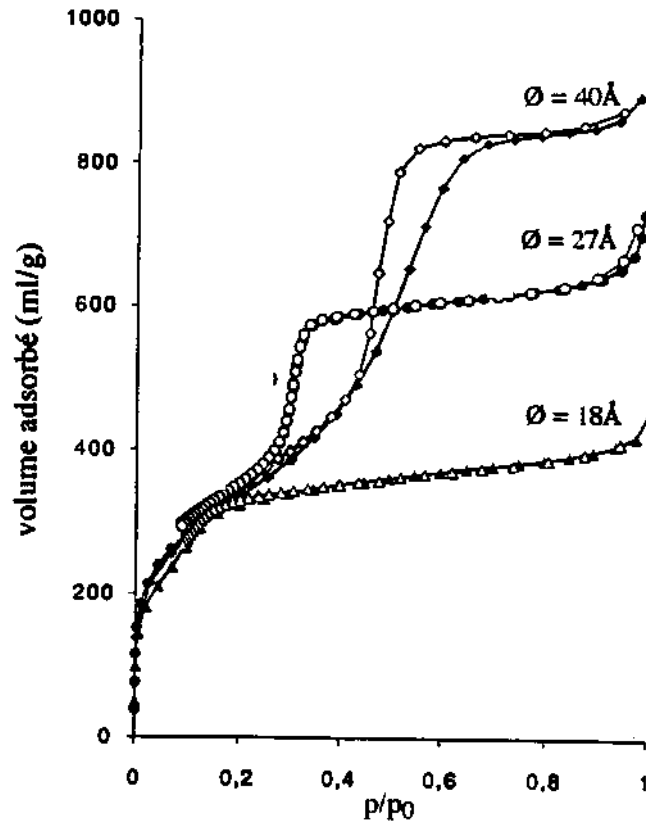
---

idéale insensible à la polarité de la surface de adsorbat Son encombrement stérique  $\sigma_{Ar}$  est de 0,138 nm<sup>2</sup>.

Les isothermes d'adsorption d'azote permettent de calculer les transformées "t" [9] et les courbes de distribution en taille des mésopores. Ces dernières sont déterminées selon la méthode B.J.H. en prenant un modèle de pores cylindriques [10] Pour la détermination de la distribution microporeuse, la méthode de Horvath-Kawasoie H.K. [11] modifiée pour les pores cylindriques, est appliquée aux isothermes d'adsorption d'argon [12]. Par ailleurs, la microcalorimétrie d'isotherme d'adsorption d'argon a été utilisée pour étudier l'influence de la durée du traitement thermique sur des matériaux de type MCM-41 préparés en milieu basique.

L'azote est un des adsorbats les plus utilisés pour la détermination des surfaces spécifiques et de la porosité.

Le type de l'isotherme d'adsorption d'azote dépend de la taille des pores du matériau [37, 38]. Les différentes isothermes d'adsorption sont présentées sur la figure 1.15. Pour des diamètres de pores inférieurs à 20 Å, une isotherme de type I selon la classification de l'IUPAC est observée [10]. Lorsque le diamètre augmente jusqu'à 30-36 Å, le mécanisme d'adsorption comprend trois étapes : la formation d'une couche multimoléculaire sur les parois internes (Fig. 2.7, région a), suivie d'un remplissage des pores par condensation capillaire (Fig. 2.7, région b) et une adsorption de multicouches sur la surface externe (Fig. 2.7, région c). Ceci correspond à une isotherme de type IV réversible. Si le diamètre des pores augmente encore (synthèse en présence de C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup> et de TMB), on obtient une isotherme d'adsorption de type IV classique avec une boucle d'hystérésis.



*Figure 2.7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur différents échantillons de MCM-41. (Les symboles pleins correspondent à l'adsorption et les symboles vides à la désorption).*

D'après les isothermes d'adsorption d'azote, il est possible de déterminer la surface spécifique et le volume poreux de la phase MCM-41 et de connaître la répartition en taille des mésopores.

La molécule d'argon peut également être utilisée comme adsorbat. Par rapport à l'azote, elle a l'avantage de pouvoir être considérée comme une sphère idéale, insensible à la polarité, à la surface de l'adsorbant et elle conduit donc par exemple, à des mesures plus exactes de surfaces spécifiques.

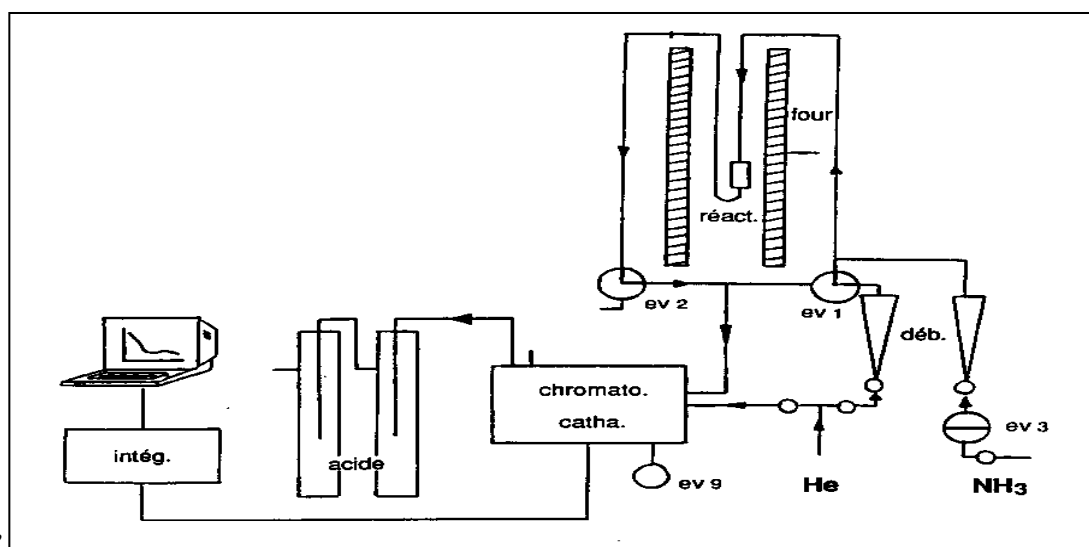
## 2.7. Mesure d'acidité

### 2.7.1. Thermodésorption programmée d'ammoniac par paliers isothermes (STD NH<sub>3</sub>).

La thermodésorption programmée d'ammoniac par paliers isothermes (Stepwise Thermo-Desorption of Ammonia ou STD NH<sub>3</sub>) est une méthode qui permet de déterminer la quantité et la force des sites d'un matériau. Le faible diamètre cinétique de la molécule d'ammoniac (2,6 Å), lui permet d'accéder à l'ensemble des sites acides.

Le schéma du montage est représenté sur la figure 2.9 et comprend essentiellement trois parties :

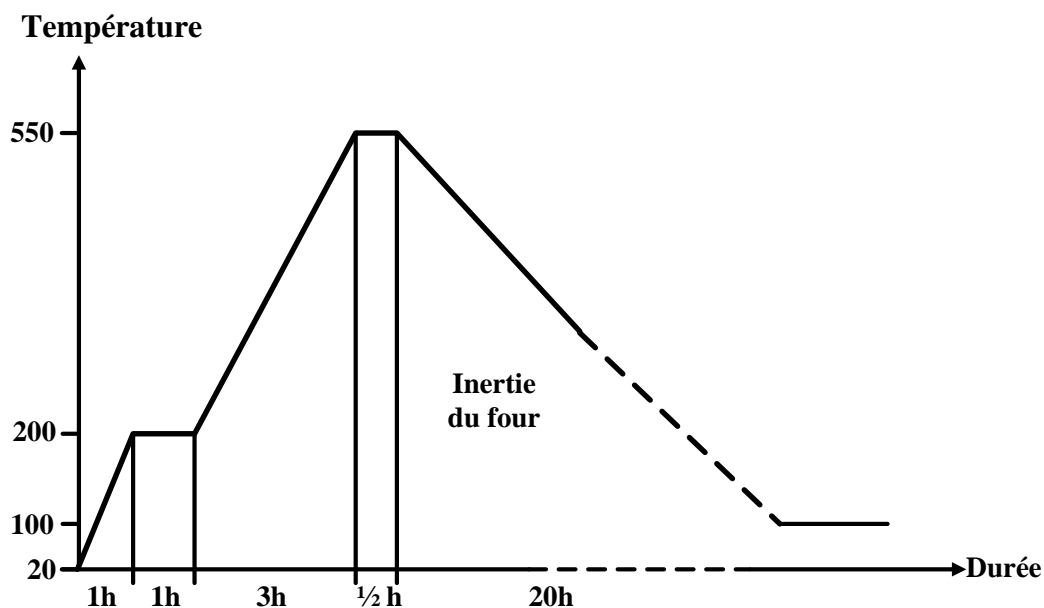
- une partie alimentation et régulation des gaz ;
- le four tubulaire et le réacteur (tube de quartz en U présentant un renflement en amont du coude, au niveau duquel est placé l'échantillon à étudier) ;
- une partie détection et analyse des gaz effluents.



Figure

Environ 100 mg de produit préalablement calciné et réhydraté sous atmosphère contrôlée (solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl, p/p<sub>0</sub> = 0,8), sont placés entre deux

tampons de laine de verre de silice dans le renflement du réacteur en quartz. Ce tube en U est à son tour positionné dans un four tubulaire. L'échantillon est alors activé *in situ* par chauffage sous courant d'hélium (débit de 1,5 l/h) selon le profil thermique représenté sur la figure 2.10.



ant  
d'ammoniac sec (débit 1,5 l/h) pendant 15 minutes. Puis l'excès d'ammoniac physisorbé est purgé, en maintenant l'échantillon sous courant d'hélium (4,0 l/h), pendant 30 minutes à 140 °C.

La thermodésorption est ensuite effectuée par paliers isothermes successifs entre 150 et 550 °C avec un incrément de température de 50 °C. Chaque palier dure 50 minutes. L'ammoniac désorbé est entraîné par un courant d'hélium (débit : 1,5 l/h) vers un chromatographe muni d'un catharomètre (intensité : 150 mA, température : 70 °C) (figure 2.10). Les pics de désorption correspondant à chaque palier de température, sont enregistrés et leur surface est intégrée. L'effluent gazeux traverse ensuite une série de deux barboteurs contenant au total 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. Environ 50 ml d'eau distillée sont ajoutés à chacun de ces barboteurs afin d'assurer un bon contact gaz-liquide. Au terme du dernier palier, le contenu des deux

barboteurs est dosé par une solution de soude 0,05 N, au moyen d'un appareil de titrage automatique.

On détermine de manière précise la quantité d'acide neutralisé par  $\text{NH}_3$  en effectuant un dosage à blanc (5 ml d'une solution d' $\text{HCl}$  0,1 N). Cette quantité permet de calculer la quantité totale en sites acides de l'échantillon (acidité de Lewis + acidité de Brönsted). Celle-ci est exprimée en millimole d'ammoniac par gramme de produit sec.

### 2.7.2. Adsorption in situ de la pyridine et étude infrarouge.

L'adsorption in situ de la pyridine sur les MCM-41 et l'analyse simultanée par infrarouge sont deux méthodes qui permettent de déterminer les différents sites acides (Bronsted relativement faible, Lewis et Bronsted forts) présents dans nos matériaux. Le faible diamètre cinétique de la molécule d'ammoniac (2,6 Å), lui permet d'accéder à l'ensemble des sites acides.

Le schéma du montage est représenté sur la figure 2.11 et comprend essentiellement trois parties :

- Un four muni de lentilles permettant le passage de rayons I.R.
- Un porte échantillon placé sur le chemin des rayons IR et qui permet de supporter les échantillons sous forme de pastilles.
- Le four est muni de deux entrées (pyridine sous forme vapeur et gaz vecteur) et une sortie pour évacuer les produits contenus dans les échantillons lors des différents chauffages.

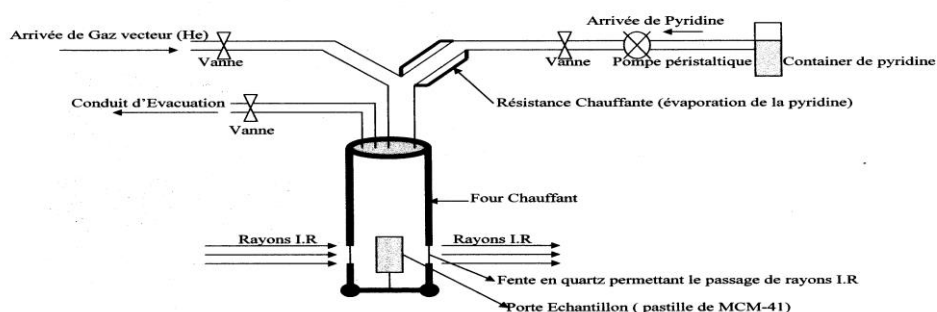


Figure 2.11. Schéma du montage pour l'étude in situ de l'adsorption de la pyridine sur MCM-41.

**Figure 2.10** : Cellule Infra rouge pour l'étude in situ de l'adsorption de la pyridine sur MCM-41

Le produit, sous forme de pastille placé sur le porte échantillon et préalablement calciné sous atmosphère contrôlée, est placé exactement en travers du chemin des rayons I.R. L'échantillon est alors activé *in situ* par chauffage sous courant d'hélium (débit de 1,5 l/h) selon le profil thermique représenté sur la figure 2.10

Après refroidissement à 100 °C, la pyridine, préalablement évaporée, est envoyé sur l'échantillon, en utilisant l'hélium comme gaz vecteur, pendant 20 minutes. Puis l'excès de pyridine physisorbé est purgé, en maintenant l'échantillon sous courant d'hélium (4,0 l/h), pendant 30 minutes à 100 °C.

L'analyse infrarouge est ensuite effectuée par paliers isothermes successifs entre 150 et 550 °C avec un incrément de température de 50 °C. Chaque palier dure 50 minutes. Après chaque adsorption de pyridine à différentes températures, les spectres sont enregistrés sur un appareil type

De cette manière détermine de manière précise les différents types d'acidité existante dans les MCM-41 selon les bandes I.R collectés par désorption in situ de la de pyridine

Les premières mesures effectuées sur nos matériaux n'étaient pas probantes et peu reproductibles. Ceci était lié à la faible densité de ces solides. En effet, le réacteur utilisé initialement (tube de quartz en U) était trop petit et ne permettait pas d'introduire la quantité de matière nécessaire pour obtenir des résultats exploitables. Ce qui nous obligé à adapter sur le montage, un nouveau réacteur avec un diamètre plus élevé, permettant d'engager 200 à 250 mg de produit.



**Chapitre III:**  
**METAUX LOURDS ET ACIDITE DES MCM-41**

## 1. Introduction

Pendant longtemps, les hommes se sont peu préoccupés de leur milieu naturel, s'ingérant dans la nature et usant d'elle sans compter, aménageant à tour de bras, et rejetant largement effluents et déchets de toutes sortes. Le constat aujourd'hui est dramatique. Des régions entières ont été dévastées et nombre de cours d'eau, lacs et nappes souterraines sont aujourd'hui pollués de par le monde, une pollution que la nature a du mal à résorber. Quand y a-t-il pollution de l'eau ? D'où viennent les différents polluants ? Quels sont les risques encourus par les milieux aquatiques ? Pour prévenir et combattre la dégradation générale de ces écosystèmes, il importe de distinguer et de déterminer les effets des différentes sources de pollution, et de toutes les modifications que peut subir le milieu physique.

## 2. Définition de la pollution

Un milieu est dit pollué lorsque son équilibre a été modifié de façon durable par l'apport en quantités trop importantes soit de substances plus ou moins toxiques, d'origine naturelle ou issue d'activités humaines. Ces pollutions peuvent entraîner divers types de nuisances : augmenter la mortalité de certaines espèces animales ou végétales jusqu'à parfois les faire disparaître, altérer leurs capacités physiologiques, détériorer la qualité de l'eau au point de la rendre impropre à certains usages, comme l'alimentation humaine

Tous les polluants ne présentent pas les mêmes risques pour les [écosystèmes](#). Certains notamment sont [biodégradables](#). Riche en espèces animales, végétales et en micro-organismes, un écosystème est naturellement capable de transformer et d'éliminer, en partie ou en totalité, les substances biodégradables qu'il reçoit et d'assurer ainsi le maintien de son équilibre et de la qualité de ses eaux. Mais, si l'abondance de ces substances dépasse un seuil critique, ses capacités d'auto-épuration ne suffisent plus : l'agent polluant ne peut plus être éliminé assez rapidement; il s'accumule, rompant progressivement l'équilibre dynamique naturel du milieu, et peut même devenir toxique. On dit alors qu'il y a pollution. D'autres agents polluants, comme les plastiques, les métaux lourds et certains [pesticides](#), ne sont pas ou peu biodégradables : le processus d'auto-épuration est alors inopérant et ces substances s'accumulent dans l'écosystème, intoxiquant les espèces vivantes qui les ingèrent. Certaines de ces substances, de surcroît, comme les métaux lourds ou les pesticides,

s'accumulent dans les organismes, se concentrant dans certains tissus ou organes à des doses parfois bien supérieures à celles mesurées dans l'eau, un phénomène appelé " bio-accumulation ". Cette accumulation, qui s'amplifie à chacun des maillons de la chaîne alimentaire, peut prendre parfois une ampleur inquiétante. Un seul exemple : au plus fort de la pollution du *Clear Lake*, en Californie, alors que les taux de résidus de DDT (un des premiers pesticides utilisés) atteignaient 0,8 [microgramme](#) par litre dans l'eau, on en trouvait, 5 microgrammes par litre, dans les algues et le [plancton](#), 100 microgrammes par kilogramme dans les poissons, 5 350 microgrammes par kilogramme dans les muscles des pélicans et des cormorans, et jusqu'à 161 000 microgrammes dans leur graisse !

Il n'est pas toujours facile d'identifier les sources de pollution ni d'estimer leurs effets respectifs, qui dépendent à la fois de la nature et de la concentration du polluant et de l'écosystème considéré, les phénomènes en jeu étant fort complexes. Il est donc souvent difficile de déterminer, pour chaque substance toxique, une concentration maximale acceptable pour un écosystème. Il n'existe d'ailleurs aucun consensus sur les seuils à ne pas dépasser. Dans les rares cas où les lois fixent des normes, celles-ci varient selon les pays.

### **3. L'évolution des causes de pollution depuis un siècle**

Les cours d'eau ont été de tout temps le réceptacle des eaux usées et des déchets en tout genre. Les pollutions les plus anciennes sont celles dues aux matières fécales et [organiques](#). Puis une certaine salinisation des eaux continentales due au lessivage des déchets miniers est apparue, suivie au tournant du XX<sup>e</sup> siècle par un début de pollution métallique liée au développement industriel.

Mais avec l'augmentation de la population, l'urbanisation croissante, l'industrialisation, et l'intensification de l'agriculture, les usages de l'eau se sont multipliés et sa consommation a connu un formidable accroissement. Ce développement s'est accompagné d'une inévitable augmentation des rejets ménagers, agricoles et industriels : au fil du temps, les taux de pollution des milieux aquatiques se sont accrus et de nouveaux types de pollution sont apparus telles les pollutions radioactives et thermiques.

La volonté légitime de développement des pays pauvres s'est en revanche rarement accompagnée d'un souci de protection de l'environnement et des hommes, souvent par manque de moyens techniques et financiers. Or, aux cours des dernières décennies, beaucoup ont connu une croissance démographique importante et se sont fortement urbanisés, souvent de manière anarchique. Leur situation est donc aujourd'hui le plus souvent dramatique car les

pollutions sont très importantes et les infrastructures, de traitement des polluants sont inexistantes.

## 4. Les différentes formes de pollution

On distingue deux grandes formes de pollution :

- les pollutions ponctuelles, souvent relativement immédiates, qui proviennent de sources bien identifiées (rejets domestiques ou industriels, effluents d'élevage..etc.) et peuvent être traitées par des stations d'épuration,
- et les pollutions diffuses, comme celles dues aux épandages de pesticides et d'engrais sur les terres agricoles et ne peuvent être traitées qu'à la source en diminuant l'usage des substances responsables.

Ces pollutions peuvent être permanentes (rejets domestiques d'une grande ville, par exemple), périodiques (augmentations saisonnières des rejets liées au tourisme, aux crues...), ou encore accidentelles ou aiguës, à la suite du déversement intempestif de produits toxiques d'origine industrielle ou agricole, ou du lessivage des sols urbains lors de fortes pluies.

### 4.1. La pollution par les matières organiques et la pollution microbiologique

Les matières [organiques](#) ont longtemps été les principaux polluants. Elles proviennent des déchets domestiques (ordures ménagères, agriculture ou industriels (papeterie, tanneries, abattoirs, laiteries, huileries, sucreries...), lorsque ceux-ci sont rejetés sans traitement préalable. Une ville de 100 000 habitants par exemple déverse environ 18 tonnes de matière organique par jour dans ses égouts.

Certaines substances organiques sont facilement [biodégradables](#) et peuvent donc être décomposées et éliminées grâce aux capacités d'auto-épuration de la nature. Mais, lorsqu'elles sont en excès, leur décomposition peut entraîner l'asphyxie de la faune et de la flore. Les hydrocarbures par exemple, comme le pétrole, sont des composés organiques biodégradables. Or, les fortes pollutions ponctuelles aux hydrocarbures ne sont pas rares.

Le caractère biodégradable d'une substance dépend de sa structure moléculaire. Ainsi, si les sucres simples sont facilement dégradés, d'autres sucres comme la cellulose et la lignine,

aux [molécules](#) plus complexes, ou encore les acides humiques, peuvent persister longtemps. Les PCB (polychlorobiphényles des industries (électrotechnique, peintures, matières plastiques...)).

La pollution microbiologique est une autre forme de pollution organique. Les déchets organiques, en particulier les excréments, contiennent des germes [pathogènes](#) (virus, bactéries ou parasites) véhiculés par l'eau. Ces germes peuvent provoquer des maladies aussi graves que le choléra, la typhoïde, la dysenterie. Ils ont été jadis responsables d'épidémies dramatiques. Aujourd'hui, cette pollution des eaux continentales a fortement diminué dans les pays industrialisés grâce à la mise en service de stations d'épuration qui assurent le nettoyage des eaux usées avant leur rejet dans la nature.

## 4.2. La pollution par les pesticides

Les [pesticides](#) (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols. Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine les eaux : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales. Mais la source la plus importante de contamination par des pesticides demeure la négligence : stockage dans de mauvaises conditions, techniques d'application défectueuses, rejet sans précaution de résidus ou d'excédents, ou encore pollutions accidentelles comme, par exemple, lors du rejet accidentel de 1 250 tonnes de pesticides dans le Rhin, en novembre 1986.

Les principaux pesticides utilisés actuellement appartiennent à quelques grandes familles chimiques :

- **Les organochlorés** (hydrocarbures chlorés), comme le DDT synthétisé dès les années 1940, sont des pesticides très stables chimiquement. Le DDT a été utilisé partout dans le monde dans la lutte contre les insectes, jusqu'à ce que l'on découvre qu'il était peu

dégradable et pouvait se concentrer dans les organismes en bout de chaîne alimentaire, par bio-accumulation, avec des risques certains pour la santé humaine. Son utilisation est aujourd'hui interdite.

- **Les organophosphorés** sont des composés de synthèse qui se dégradent assez rapidement dans l'environnement mais qui ont des effets neurotoxiques.
- **Les pyréthroïdes** sont des insecticides de synthèse très toxiques. Une pollution accidentelle des eaux par ces composés peut être dramatique.
- **Les carbamates**, très toxiques, sont utilisés comme insecticides et fongicides.
- **Les phytosanitaires**, qui regroupent un très grand nombre de produits de la famille des **triazines** ou des fongicides, représentent plus de la moitié du tonnage annuel des pesticides utilisés de par le monde. Ces produits réagissant avec le sol lors de leur migration (piégeage, relargage, spéciation), l'évaluation de leur devenir et de leur impact se révèle difficile.

### 4.3. La pollution par les nitrates et les phosphates

La présence de nitrates dans les eaux provient à 66 % de l'agriculture, suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et de lisier (effluents d'élevage), les zones les plus atteintes étant les plaines alluviales qui récoltent les eaux des grands [bassins versants](#) et sont des lieux privilégiés d'agriculture intensive. Le reste est issu des rejets des collectivités locales (22 %) et de l'industrie (12 %). Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de pollution des grands réservoirs d'eau souterraine du globe qui par ailleurs présentent en général une qualité chimique et bactériologique satisfaisante pour l'alimentation. En l'absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de 0,1 à 1 milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui 50 milligrammes par litre, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation mondiale de la santé. L'essentiel de cette pollution est dû à la différence entre les apports en nitrates sous forme d'engrais et ce qui est réellement consommé par les plantes. La pollution par les nitrates est un problème complexe. La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque. Ingréés en trop grande quantité, les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine. Par ailleurs, ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'[eutrophisation](#). Les phosphates rejetés

dans l'environnement proviennent, à parts sensiblement égales, de sources agricoles (engrais) et industrielles, de déjections humaines et de détergents ou lessives phosphatées. La pollution ponctuelle par les phosphates est estimée à 3,5 grammes par habitant et par jour : 1,2 gramme provient des excréments humains, et le reste surtout des détergents. En matière de pollution diffuse, on estime que 0,5 à 2,5 % du [phosphore](#) des engrais utilisés est entraîné par l'eau, lors du lessivage des sols cultivés par les eaux de pluie et de drainage.

Les phosphates sont les principaux responsables d'[eutrophisation](#) et de dystrophisation. En effet, non toxiques en eux-mêmes pour la vie animale et végétale, ils portent atteinte à l'environnement dès lors qu'ils sont en fortes concentrations : ils deviennent alors de véritables engrais pour les milieux aquatiques qu'ils contribuent à enrichir exagérément en matière [organique](#).

#### **4.4. La pollution métallique**

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5\text{g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. Ainsi, la pollution métallique peut être due à différents métaux comme l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le nickel, le zinc... ou encore à des métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb, plus toxiques que les précédents. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient en effet essentiellement :

- des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de [chlore](#) (mercure) et d'usines métallurgiques,
- des épandages sur les sols agricoles d'[oligo-éléments](#) ou de boues résiduelles de stations d'épuration,
- de l'utilisation de certains fongicides, des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure) ou de la combustion d'essence automobile (plomb),
- du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).
- Les rejets physiques de plomb : l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).

- Les rejets atmosphériques: Ces rejets concernent la quasi-totalité des métaux: mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998.

## 5. Les rejets de métaux lourds dans l'eau

- Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de process, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes

**Tableau 3.1: Normes françaises pour quelques métaux**

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels et agricoles
Mercure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
Arsenic	50 µg/l	0,3 mg/l

## 6. Problématique

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas [biodégradables](#). En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bio-accumulation " explique leur très forte toxicité.

## 7. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure, est par exemple, connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux métaux lourds qui présentent un danger certain pour l'homme et son environnement direct : le chrome et l'arsenic dont les propriétés sont regroupées sur les tableaux suivants.

- **L'arsenic**

<b>Numéro atomique</b>	33
<b>Masse atomique</b>	74,9216 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	2,0
<b>Masse volumique</b>	5,7 g.cm <sup>-3</sup> à 14°C
<b>Température de fusion</b>	814°C (36 atm)
<b>Température d'ébullition</b>	615°C (sublimation)
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,139 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,222 nm (-2) 0,047 nm (+5) 0,058 (+3)
<b>Energie de première ionisation</b>	947 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1798 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de troisième ionisation</b>	2736 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,3 V (As <sup>3+</sup> / As )
<b>Découverte</b>	Utilisé en tant que poison sous forme composée, on pense qu'il fut isolé au XIII <sup>e</sup> siècle par Albert le Grand.

## **7.1. Effets sur la santé**

L'arsenic est l'un des composés les plus toxiques que l'on puisse trouver. Malgré leur toxicité, des composés inorganiques d'arsenic sont présents naturellement en petite quantité sur terre. L'homme peut-être exposé à l'arsenic à travers la nourriture, l'eau et l'air. L'exposition peut aussi se faire lors d'un contact de la peau avec un sol ou une eau contaminés. Le niveau d'arsenic dans la nourriture est plutôt faible, car il n'est pas ajouté du fait de sa toxicité. Mais le niveau d'arsenic chez les poissons et dans les produits de la mer peut être élevé, car les poissons absorbent l'arsenic de l'eau dans laquelle ils vivent. Par chance, il s'agit principalement des formes organiques de l'arsenic, qui sont plutôt moins nocives que ses formes inorganiques, mais les poissons qui absorbent des quantités significatives d'arsenic inorganique peuvent être dangereux pour l'homme.

L'exposition à l'arsenic peut être plus élevée pour les personnes travaillant avec de l'arsenic, buvant des quantités importantes de vin, vivant dans des maisons contenant du bois traité, et celles vivant sur des terres agricoles où des pesticides contenant de l'arsenic ont été utilisés dans le passé. L'exposition à l'arsenic inorganique peut provoquer différents effets, comme une irritation de l'estomac et des intestins, une diminution de la production des globules blancs et rouges, un problème de peau, et une irritation des poumons. Cela suggère que la prise de quantité importante d'arsenic inorganique peut intensifier les risques de développer un cancer, et plus particulièrement un cancer de la peau, du poumon, du foie ou un cancer lymphatique.

Une exposition très importante à l'arsenic inorganique peut provoquer une infertilité et des fausses couches chez les femmes; elle peut aussi engendrer une résistance moindre aux infections, des perturbations du cœur et des dommages au cerveau. enfin l'arsenic inorganique peut altérer l'ADN. L'arsenic organique ne peut provoquer ni cancer ni altération de l'ADN. Mais une exposition à des doses élevées peut provoquer certains effets chez l'homme, comme par exemple des maux d'estomac ou des problèmes au niveau des nerfs.

## 7.2 Impact sur l'environnement

On peut trouver naturellement de l'arsenic sur terre en petite quantité. Il est présent dans le sol et les minéraux et il peut se retrouver dans l'air et dans l'eau par le biais des poussières poussées par le vent et par le ruissellement des eaux. L'arsenic est un composé qui est extrêmement dur à transformer en produits solubles dans l'eau ou volatiles. Le fait que l'arsenic soit naturellement un composé plutôt mobile signifie qu'il est peu probable de voir apparaître des concentrations importantes dans un lieu spécifique. C'est une bonne chose, mais le côté négatif est que la pollution à l'arsenic devient un problème plus large, car il se diffuse facilement. L'arsenic ne peut pas être mobilisé facilement lorsqu'il est immobile. A cause des activités humaines, essentiellement l'exploitation minière et la fonderie, de l'arsenic normalement immobile a été mobilisé et peut maintenant être trouvé dans beaucoup plus de lieux qu'auparavant. Le cycle de l'arsenic s'est élargi du fait de l'activité humaine, et maintenant de plus grandes quantités d'arsenic se retrouvent dans l'environnement et dans les organismes vivants. L'arsenic est principalement émis par les industries produisant du [cuivre](#), mais aussi lors de la production de [plomb](#) et de [zinc](#) et dans l'agriculture. Il ne peut être détruit qu'une fois qu'il a pénétré dans l'environnement, et par conséquent, les quantités que l'on répand se diffusent et peuvent provoquer des problèmes de santé chez l'homme ou l'animal dans beaucoup d'endroits. Les plantes absorbent l'arsenic plutôt facilement, et il peut donc y avoir des concentrations élevées dans la nourriture. Les concentrations en arsenic inorganique dangereux qui sont actuellement présentes dans les eaux de surface augmentent les risques de modification du matériel génétique des poissons. Ceci est principalement provoqué par l'accumulation de l'arsenic dans le corps des organismes d'eau douce se nourrissant de plantes. Les oiseaux mangent les poissons qui contiennent déjà des quantités importantes d'arsenic et meurent d'un empoisonnement à l'arsenic lorsque le poisson se décompose dans leur corps.

- **Chrome**

<b>Numéro atomique</b>	24
<b>Masse atomique</b>	51,996 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,6
<b>Masse volumique</b>	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	1875 °C

<b>Température d'ébullition</b>	2672 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,127 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
<b>Isotopes</b>	5
<b>Configuration électronique</b>	[ Ar ] 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,71 V (Cr <sup>3+</sup> / Cr )

### 7.3. Impact sur la santé

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (IV), le chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées. Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. On sait que le chrome (VI) a divers conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées-
- Estomac dérangé et ulcères-
- problèmes respiratoires-
- Système immunitaire affaiblis-
- Dompage au foie et aux reins-
- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons-
- Mort

## 7.4. Impact sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre. Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers. Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

## **8. Méthodes de traitements des métaux lourds**

Le thème de la dépollution vu sous plusieurs angles (élimination, piégeage, destruction etc...), de la purification des eaux polluées après utilisation industrielle, agricole ou même ménagère, gagne en importance de par le monde, avec la prise de conscience que l'eau est une ressource précieuse qui n'est pas inépuisable. L'activité humaine, qu'elle soit agricole ou industrielle, engendre des rejets, et en particulier des métaux lourds qui peuvent être mortels pour l'homme ou provoquer des lésions capables d'engendrer des affections dégénératives chroniques, invalidantes. Même à faibles doses, des métaux lourds tels que le chrome, le plomb, le cadmium, l'arsenic, le mercure, le nickel, etc... provoquent des intoxications telles que leur capture / élimination, et donc la dépollution de l'eau, sont indispensables avant son rejet dans l'environnement. Sur le marché du traitement des eaux, la réglementation et la technique sont étroitement liées. En effet, la réglementation permet l'émergence de nouvelles technologies qui vont contribuer à tirer les normes vers des seuils de plus en plus bas.

La technique que nous préconisons à juste titre dans ce mémoire s'inscrit parfaitement dans le cadre de ces nouvelles technologies qui permettent d'affiner le traitement de l'eau et de se rapprocher du seuil zéro de pollution en ce qui concerne les rejets de métaux lourds et bactériologiques.

En effet, cette technique s'appuie essentiellement sur l'utilisation de mesoporeux fonctionnalisés, traités au préalable, pour la dépollution de l'eau et propose le procédé, basé sur l'utilisation de ces matériaux aluminés et judicieusement échangés (fonctionnalisés) dans le but de piéger et éventuellement de détruire les polluants.

Ce procédé permet d'éliminer et/ou de piéger :

- les métaux lourds : chrome, arsenic et bien d'autres .
- les anions : phosphates, chlorures, sulfates, nitrates

### **8.1. Comparaison de notre procédé avec les différents procédés de dépollution de l'eau préexistants**

La chélation de métaux par des polymères du type poly(amidoamine)s ou l'immobilisation de métaux par des résines échangeuses d'ions sont connues depuis

longtemps, mais elles ne répondent pas au problème posé qui est de trouver une méthode simple et rapide de purification, fonctionnant sur un mode similaire à la filtration.

Ainsi, les résines chélatrices sont largement utilisées dans le traitement des effluents mais leur mise en œuvre est rarement réalisée selon les règles de l'art. En effet, ces résines, parce que sélectives, sont très sensibles aux matières oxydantes (permanganate de potassium, persulfate, acide nitrique) ainsi qu'aux agents complexants. Il est également à noter la nécessité d'acidifier légèrement les effluents (pH 6) avant la filtration.

En comparaison, le procédé proposé restant efficace même en présence d'agents complexants, les matériaux fonctionnalisés ont une capacité de minéralisation supérieure (ce qui entraîne un abaissement substantiel des fréquences de régénération et enfin ils fonctionnent en milieu alcalin. En ce qui concerne les résines échangeuses d'ions utilisées, elles captent les métaux lourds dans l'eau mais rejettent d'autres composés chimiques, certes non nocifs, mais qui doivent faire l'objet d'un traitement a posteriori.

Les matériaux mesoporeux fonctionnalisés que nous proposons sont chélatants (aptitude à capter les métaux lourds et de les retenir en formant des complexes chimiques) mais ils filtrent aussi peuvent retenir certaines bactéries si on greffe à l'intérieur des groupement amine, amide et / ou un acide gras).

**Tableau 3.2:** Principales techniques de piégeage ou d'élimination des métaux lourds

	<b>Mercure</b>	<b>Argent</b>	<b>Plomb</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Nickel</b>	<b>Chrome</b>	<b>Cadmium</b>	<b>Arsenic</b>	<b>Vanadium</b>
<b>Pré-chloration</b>	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
<b>Coagulation</b>	*	***	***	***	**	**	-		-	*
<b>Filtres à sable</b>	***	***	***	***	***		-	***	-	
<b>Échangeurs d'ions</b>	**	**	***	**	**		***	***	**	**
<b>Charbon actif</b>	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

- : Pas d'effet / \* : Peu d'effet / \*\* : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur , /  
 \*\*\* : Excellent (source : Degremont Sixth Edition)

**Tableau 3.3: récapitulatif de comparaison des différents procédés de dépollution**

<b>Différents procédés de dépollution de l'eau</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Avantages</b>
précipitations chimiques	insuffisante pour les normes actuelles pas de filtration des bactéries	rapide
réduction	sélectivité incomplète pas de filtration des bactéries	sélectivité incomplète
osmose inverse	coûteuse et sélectivité incomplète	sélectivité incomplète
électrolyse	coûteuse	récupération sélective des ions métalliques
résines échangeuses d'ions	nécessité de régénération produisant des saumures à traiter par précipitation  pas de sélectivité : rétention des métaux lourds mais aussi du potassium, calcium, magnésium et sodium indispensables à l'eau de consommation  nécessité d'une grande production pour diminuer le coût de fabrication	
résines chélatrices	les fonctions thioalcools greffées sont toxiques donc prohibées dans le domaine alimentaire  régénération difficile car les ions récupérés sont très stables  nécessité d'acidifier les effluents avant la filtration	sélectivité : rétention des métaux lourds mais pas du potassium, calcium, magnésium, sodium.

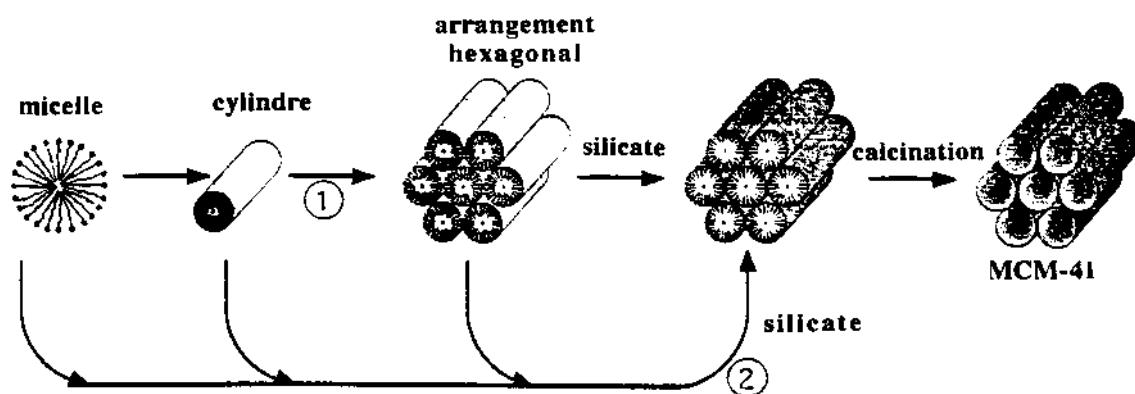
Procédé proposé (MCM-41)		<p>grande surface spécifique</p> <p>concentration élevée en groupes fonctionnels</p> <p>régénération facile</p>
--------------------------	--	---

## 9. Caractéristiques techniques de la MCM-41 fonctionnalisée

### 9.1. Composition

La phase MCM-41 présente un fort potentiel en tant que support de catalyseur, grâce à sa stabilité thermique élevée, sa grande surface spécifique (jusqu'à 1250 m<sup>2</sup>/g) et la grandeur de ses pores (35 Å) (voir figure ci-dessous). L'utilisation d'une phase MCM-41 comme support et d'une fonction organique ou minérale insérée à l'intérieur s'avère d'une importance capitale quant à son utilisation comme catalyseur dans diverses réactions et en particulier comme celle étudiée dans ce mémoire. Les taux de piégeage et élimination varient et est tributaire de plusieurs facteurs à savoir : la température, le pH, le type de cations insérés dans le matériau et aussi sont taux d'échange. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons fonctionnalisés (par échange), probablement en raison de la plus petite taille observée pour les particules de cations introduits au moyen de ce procédé.

La principale difficulté que nos matériaux connaissent est celle de tous les produits fonctionnalisés en l'occurrence la difficulté à préparer, à aluminer et échanger avec des éléments qu'il faut pour chaque test expérimental. En effet, l'efficacité de nos matériaux sur une grande échelle reste à démontrer. Ces matériaux n'ont jamais fonctionné hors conditions expérimentales de laboratoire.



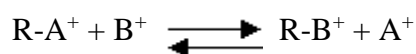
**Figure 3.1** : formes des MCM-41

## 9.2. Conditions optimales d'utilisation

Utilisation à pH basique, supérieur à 7. Les meilleures capacités de rétention des métaux sont obtenues en travaillant à pH supérieur à 10.

## 10. principe de l'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

### 10.1. Le cycle de traitement

Le cycle complet se déroule en 3 étapes :

- **la saturation ou production** : La solution est mise en contact avec les matériaux MCM-41 et échangée jusqu'à saturer cette dernière.
- **le temps d'échange** : Cette phase permet d'éliminer, pendant un temps optimal les polluants présents dans la solutions.
- **la régénération** : Elle se fait par calcination des mesoporeux à différentes températures.

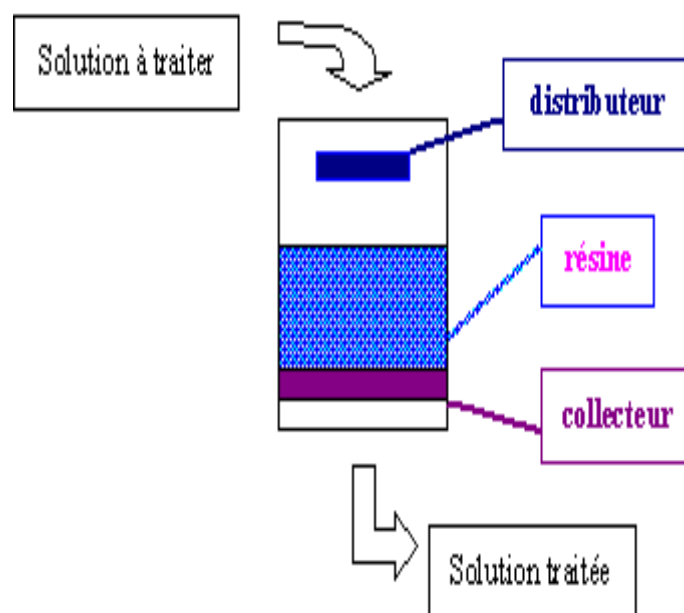
Lorsque le matériau MCM-41 est épuisé ou saturé, sa capacité d'échange est alors nulle. Il convient de traiter les matériaux après utilisation: c'est la séquence de régénération.

#### **Remarques :**

La capacité de piégeage (en gramme par gramme de matériaux) est la caractéristique la plus importante d'un piège. Elle correspond au pouvoir de rétention des polluants jusqu'à la saturation. Elle dépend du type de matériaux (pour les échangeurs d'ions fortement acides ou fortement basiques : du taux de régénération, de la composition de la solution à traiter,...).

#### **10.2. Constitution des pieges (MCM-41 échangés) .**

Les MCM-41 fonctionnalisés présentent une structure tridimensionnelle bien déterminée avec une surface spécifique importante et une mesoporosité contrôlée, c'est-à-dire de matières synthétiques servant pour la captage et l'élimination de polluants et qui est sous bâtonnets (diamètre de 0,3 à 1,2 mm).



**Figure 3.2** : colonne contenant le matériau

### 10.3. Applications de l'échange d'ions dans le traitement de surface

L'échange d'ions est un procédé de séparation très utilisé pour le piégeage des métaux lourds, d'une part pour le recyclage des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution. Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps. Lors du travail que nous avons effectué dans ce mémoire est basée sur un matériau MCM-41 fonctionnalisé d'une manière à avoir un piège acide.

**Tableau 3.4: Propriétés des matériaux MCM-41**

MCM-41 cationiques	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Domaine de pH de travail	Capacité d'échange (ég.g/l)		Sous forme H <sup>+</sup> fixe
Fortement acides	-SO <sub>3</sub> -H (groupes sulfoniques)	HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> excès : 1 à 2 fois la quantité stoechiométrique	1 - 13	1,4 - 2,2	1,7 - 1,9	Tous les cations de métaux lourds.
Faiblement	-COO-H	HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Préférence

acides		pas d'excès	4 - 13	3,5 - 4,2	2,7 - 4,8	pour les cations valences multiples
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Convient pour tous les types de polluants</li> <li>- Capacité variable</li> <li>- bonne stabilité physique et chimique,</li> <li>- coût initial faible</li> </ul>		<b>Inconvénients</b>	Difficulté à préparer		

## 10. 4. Préparation d'échantillons de polluants

Les échantillons d'arsenic et de chrome ont été préparés au laboratoire comme suit : des solutions de 1000 ppm de sel d'arsenic et de chrome sont préparés à partir de

## 11. ETUDE DE L'ACIDITE DE LA MCM-41

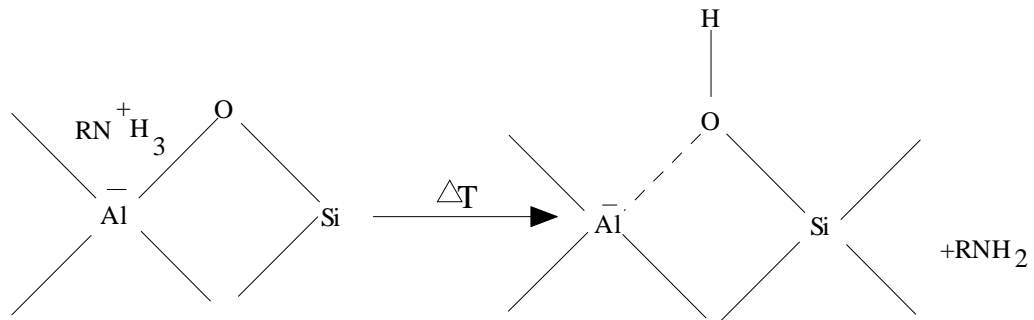
### 11.1. Introduction

Le concept d'acidité de surface a été introduit pour expliquer la présence d'intermédiaires (exemple les ions carbonium) dans les réactions chimiques catalysées par ces solides comme le craquage, polymérisation...etc. Ces mécanismes peuvent être expliqués, si les substances intermédiaires sont formées par interaction des réactants avec les centres acides. Le site acide transfère, soit un proton du solide à la molécule adsorbée (site acide Brønsted), soit une paire d'électrons de la molécule adsorbée à la surface du solide (site acide Lewis) (62,63). L'acidité dans les zéolithes est proportionnelle aux ponts que forment les hydroxydes avec leurs environnement, et aux hydroxydes terminaux qui génèrent les sites de Brønsted et Lewis impliquant la création d'espèces cationiques (64). Ainsi, l'acidité des zéolithes croît avec le nombre de sites acides, qui eux, peuvent augmenter si on procède à un échange ionique judicieux entre le solide et une solution contenant des cations bien spécifique.

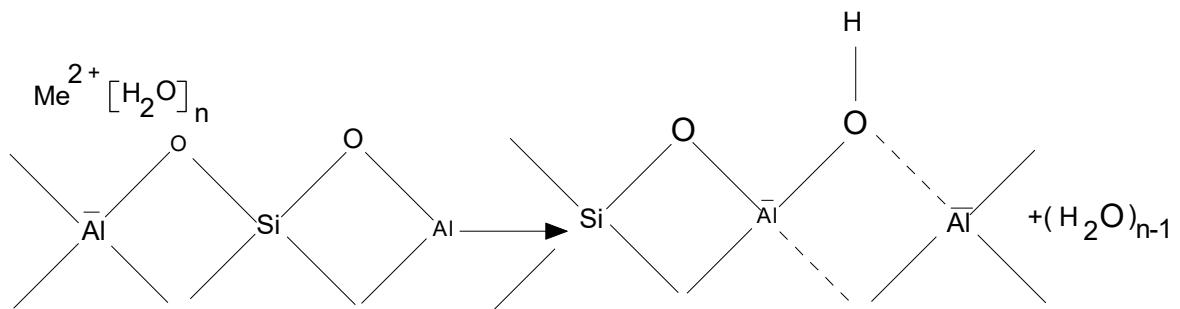
### 11.2. Création de sites acides de Brønsted sous conditions anhydres

Les acides de Brønsted sont générés in-situ par, chauffage de la solution qui contient la zéolithe et les cations judicieusement choisis. En effet, lorsqu'on calcine

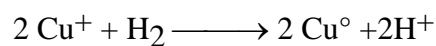
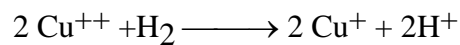
graduellement une zéolithe contenant, soit des cations  $\text{NH}_4^+$  soit  $\text{R}_n \text{NH}^{4-n}$  ( $\text{R}=\text{C}_1, \dots, \text{C}_4$ ) échangées, on observe une évacuation continue de produits se décomposant en amines correspondantes. Le proton restant se fixe sur l'ossature comme suit:



-Le champ électrostatique de cations bivalents peut donner naissance à la forme protonée(69-72), et cela après dissociation des molécules d'eau (par déshydratation) suivant:

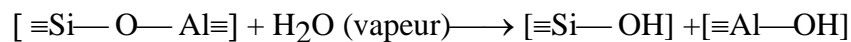


- La réduction d'hydrogène par les cations de métaux de transition peut s'écrire selon le schéma suivant: (73,74)

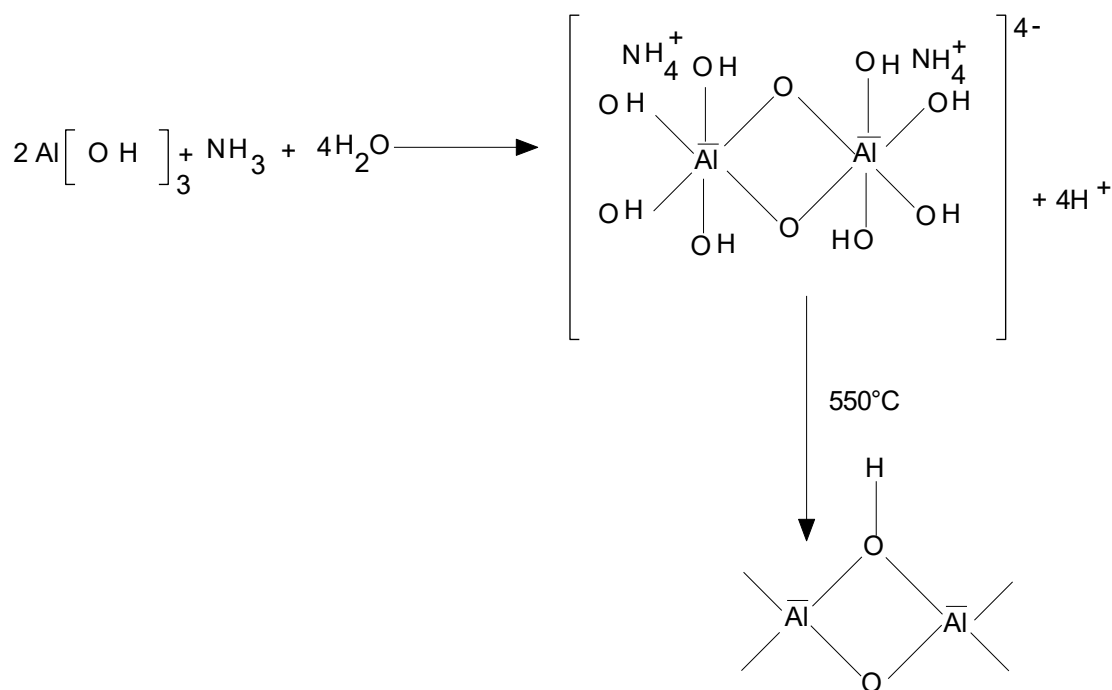


### 11.3. Création d'hydroxydes sous conditions hydrolytique:

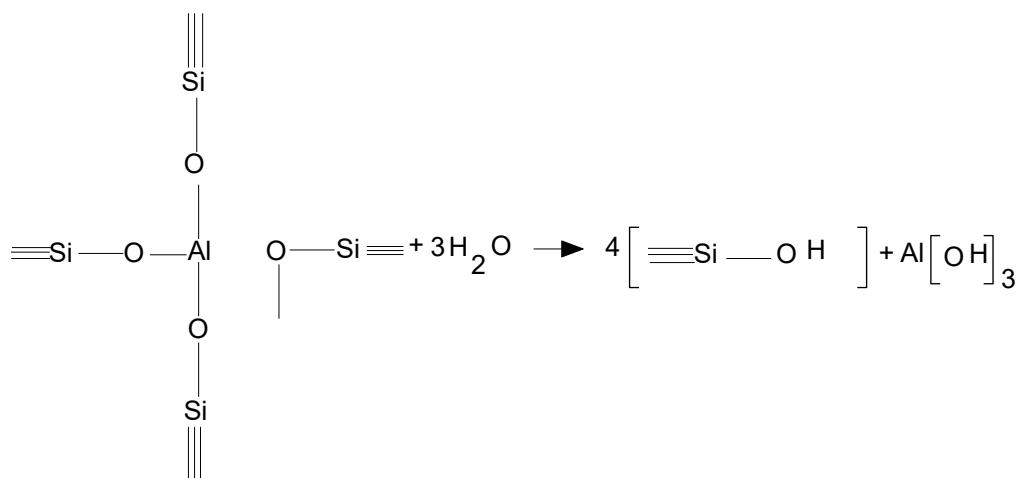
Le traitement des différents matériaux avec la vapeur (stream), fait ressortir l'existence de nouveaux groupes hydroxyles (62, 75) qu'on peut écrire de la façon suivante:



Ainsi les espèces ( $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ ) peuvent être hydrolysées, ensuite déshydratées pour former de nouvelles espèces acides. La figure suivante montre bien ce processus. Les propriétés acides de ces hydroxyles sont données par (65, 66):



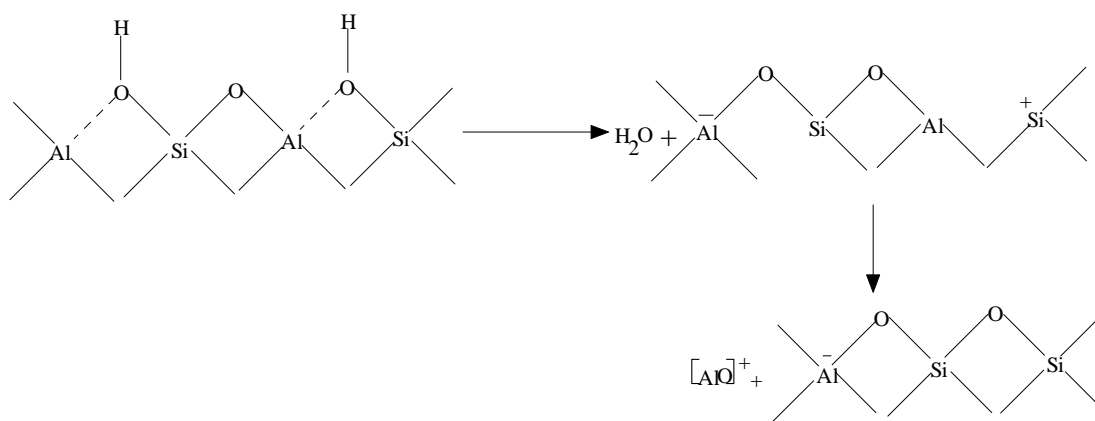
et



De cette manière, deux nouveaux types d'hydroxyles sont générés qui sont dus à l'extraction de l'aluminium de la charpente du matériau, ce qui est un facteur important pour la stabilisation de ces matériaux. La désalumination est un moyen intéressant pour la création de nouveaux hydroxyles qui jouent, à leurs, tours un rôle déterminant dans l'acidité des zéolithes. Il est important, en l'occurrence, de localiser les positions des atomes d'aluminium quand il est possible, car d'après la théorie de Barthomeuf (63, 64), plus les sphères de coordination qui entoure les sites acides ( les sillanols) et sur les quelles se trouvent les atomes d'aluminium, sont saturés d'aluminium et plus l'acidité diminue et vice-versa.

### 11.4. Sites acides de Lewis:

Relativement faibles par rapport aux sites de Brønsted et ils sont générés par déhydroxylation (67,68) suivant:



### 12. Densité des sites acides:

La densité des sites acides (Bronsted ou Lewis) dépend de deux facteurs relatés un peu plus haut, et qui ne sont pas sans importance pour la génération de protons conduisant à la forme H-zéolithe:

- Stabilité thermique
- Degré d'échange (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>, ou MT<sub>n</sub><sup>+</sup>/ Na<sup>+</sup>)

Les métaux de transitions quant à eux , ils peuvent aussi générés des sites acides (72, 76, 78)

### 13. Méthodes de détermination de l'acidité:

Les méthodes que nous allons voir ne sont pas applicable aux zéolithes seulement, mais aussi à d'autres solides qui présentent les mêmes propriétés de surface.

#### 13.1. Utilisation d'indicateurs d'HAMMET:

La force d'acidité des zéolithes peut être évaluée par adsorption d'une fonction d'HAMMET appropriée (88, 90). La couleur qui en résulte est comparée à celles des différentes solutions d'acide sulfurique, contenant l'indicateur d'HAMMET correspondant.

**Tableau 3.5** : indicateurs d'Hammet et zone d'applications

Type	Nature de l'indicateur	pKa	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Couleur	
				Forme acide	Forme basique
H <sub>0</sub>	diméthylaminobenzène	+3.3	3.10 <sup>-4</sup>	Rouge	Jaune
H <sub>0</sub>	2-amino-5-azotoluene	+2.0	5.10 <sup>-3</sup>	Rouge	Jaune
H <sub>0</sub>	benzalacétophénone	-5.6	71	Jaune	Incolore
H <sub>0</sub>	anthraquinone	-8.2	90	Jaune	Incolore
H <sub>0</sub>	triphénylméthanol	-6.63	50	Jaune	Incolore
H <sub>0</sub>	diphénylméthanol	-13.3	77	Jaune	Incolore

#### 13.2. Chaleur différentielle d'adsorption de molécules basiques:

La chaleur différentielle d'adsorption de la n-butylamine (benzène) est utilisée dans tout les cas de détermination de l'acidité. Cette energie est donnée par La formule suivante:

$$\frac{dQ_a(m_a)}{dm_a} = \frac{dQ_T(m_a)}{dm_a} + \frac{Q_b^\circ}{m_a^\circ}$$

-m<sub>a</sub>: quantité totale de base adsorbée à la saturation.

Q<sub>t</sub> : chaleur mesurée.

m<sup>°</sup>: quantité obtenue par thermogravimétrie

Quand la zéolithe est immergée dans la solution de (benzène+n-butylamine) on enregistre la chaleur  $Q_t$  (ma), une chaleur d'immersion  $Q_b$ , et la chaleur d'adsorption de la base sur les sites acides (92), de cette façon, on peut déterminer l'acidité des zéolithes.

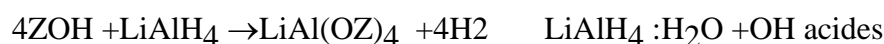
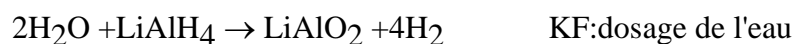
Parmi les griefs de cette méthode, il y a (3) et (5) du sous chapitre précédent.

### 13.3. Réactions avec les agents $LiAlH_4$ et de Karl Fisher:

La combinaison des trois techniques:

- 1- Perte en poids ( calcination)
- 2- Titrage avec du KF
- 3- Réaction avec  $LiAlH_4$  (93, 94)

est une donnée quantitative quant à la mise en évidence de la présence des groupes hydroxyles acide et non acides. La thermogravimétrie donne la somme de toute l'eau et 18/34 de groupes hydroxyles ( $2(-OH) \rightarrow =O + H_2O$ ), le KF est basé sur la réaction rapide et quantitative de l'eau avec le  $SO_2$  et l'iode, et finalement l'analyse avec  $LiAlH_4$  parle biais de la réaction avec l'eau et les groupes hydroxyles acide. En résumé:



Perte en poids:  $H_2O + 18/34$  des OH

### 13.4. Méthodes spectroscopiques (Spectroscopie infra-rouge)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode quantitative (98-100), elle consiste à étudier les intensités des bandes qui demeurent inchangées avec la nature du cation, le degré d'échange de la base et avec la force des sites acides. On peut, par exemple suivre l'adsorption de la pyridine ou tout autre base (101) sur les zéolithes afin de détecter les différents modes de vibration, et par suite localiser les différents types de sites acides. Les différents modes de vibration de quelques bases sont résumés dans tableau suivant.

**Tableau 3.6** : vibrations dans les MCM-41 Modes de vibration des liaisons ( $\nu_{CC}$ ) lors de l'adsorption de la pyridine

Mode de vibration	$P_y H^+$	$DMP_y H^+$	$P_y:L$	$DMP_y :L$
$v_{cc(N)}(A1)$	1655 F	1650 F	1595F	1603 F
$v_{cc(N)}(B1)$	1627 F	1630 F	1575 moy	1580 F
$v_{cc(N)}(A1)$	1490 TF	1473 F	1490 F	1477 F
$v_{cc(N)}(B1)$	1550 moy		(1455- 1442) TF	

### 13.5. Méthode calorimétrique

Les chaleurs d'adsorption différentielle de la n-butylamine (105), de la pyridine (106), et de l'ammoniaque (107), sont déterminées, avec un calorimètre, à différents degrés de "couverture" de la surface. cette technique permet la détermination du nombre et de la force des sites acides (107). Cependant, plusieurs bases sont adsorbées avec une chaleur similaire sur les zéolithes, donc le nombre de sites acides ne peut être déterminé par adsorption sélective.

### 13.6. Méthodes S.T.D et T.A.S

Les deux méthodes, assez simple, permettent de déterminer l'acidité des zéolithes, soit par adsorption-désorption de l'ammoniac gazeux pour la S.T.D, soit par adsorption de la n-butylamine pour la T.A.S.

La différence, qui existe entre ces deux méthodes, réside dans le fait que la S.T.D. donne des acidités partielles correspondantes à différentes températures, donc pour chaque température un nombre de site bien défini, tandis que la T.A.S. permet de calculer l'acidité globale.

-S.T.D: Step-wise thermal desorption

-T.A.S: Titration in aprotic solvent

### **13.7. Titrage potentiométrique**

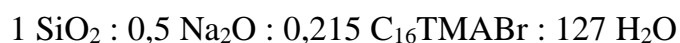
Le titrage potentiométrique est utilisé non pas pour la détermination du nombre des sites acides mais pour pouvoir mettre en évidence l'existence et la force des sites acides (Brønsted et Lewis) à différentes températures. La méthode est basée sur le titrage de solutions pâteuses et filtrat des zéolithes échangées à différentes températures. Il existe d'autres méthodes de détermination du pouvoir acide des zéolithes. Elles sont moins répandues à cause de leur domaine d'applications qui est très restreint.

## **Chapitre IV :**

### **Synthèse de solides mésoporeux organisés en milieu basique**

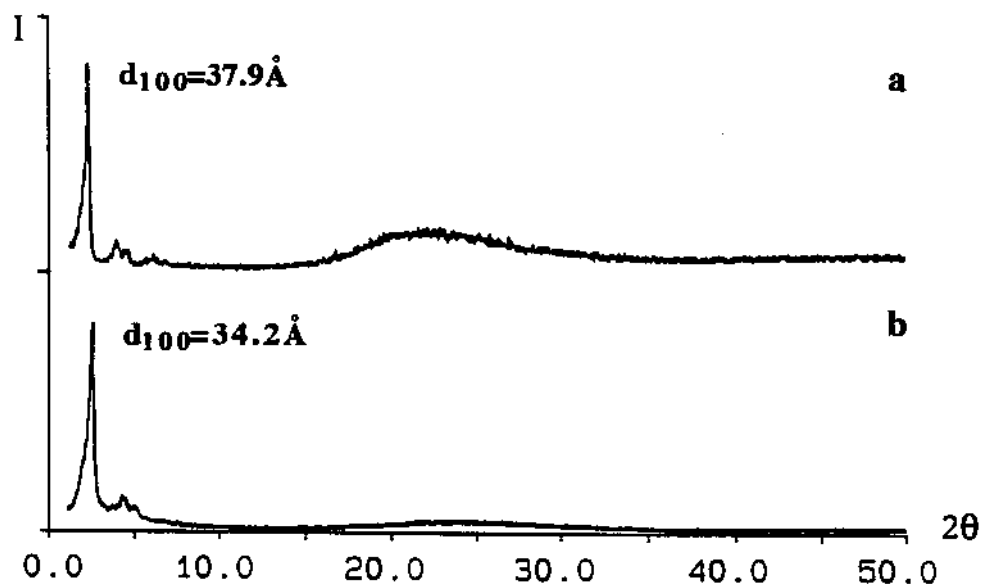
## 1. Procédure de synthèse à température ambiante.

La nouvelle procédure de synthèse consiste tout d'abord à préparer une solution aqueuse de C<sub>16</sub>TMABr 0,1 N, contenant de la soude. Un léger chauffage à 30°C est nécessaire pour la dissolution complète du tensioactif. La solution obtenue est alors ajoutée à une 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) et il se forme immédiatement un précipité. Néanmoins, ce dernier se redissout rapidement, lorsque le mélange est chauffé aux environs de 50 °C, pendant quelques minutes sous agitation. La quantité de soude ajoutée initialement à la solution de C<sub>16</sub>TMABr permet d'avoir un mélange avec un rapport molaire final SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2, comme pour le cas de δNa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui a été utilisée comme source de silice. La composition molaire du mélange réactionnel est donc la suivante :



et le pH est de l'ordre de 12. L'acidification du mélange jusqu'à pH≈9 avec une solution d'acide chlorhydrique (1 mol/L) ajoutée au moyen d'une burette (5ml/min), entraîne la formation d'un précipité blanc. La suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation pendant 1 heure, avant que le précipité soit filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air. Le produit est ensuite calciné à 500 °C pendant 3 heures.

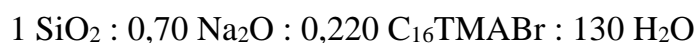
L'obtention d'un produit mésoporeux et organisé a été vérifiée par diffraction de rayons X (figure III.5). Ces résultats montrent qu'il est possible d'avoir des matériaux mésoporeux du type MCM-41, à température ambiante. Parallèlement à ce travail, des chercheurs sont arrivés aux mêmes conclusions [8, 9]. Leurs procédures de synthèse sont différentes de celle qui vient d'être décrite, puisqu'ils préparent directement la phase hexagonale à partir du mélange réactionnel, alors que les travaux actuels le mode opératoire nécessite une étape d'acidification. Ceci s'explique évidemment par des pH de synthèses plus bas, dans leurs conditions de synthèse.



*Figure 4.1 : Diffractogramme de rayons X du matériau mésoporeux obtenu à partir d'une solution de silicate de sodium, brut de synthèse (a) et calciné à 550°C (b).*

## 2. Mode opératoire.

Afin d'identifier les phases formées aux pH très basiques, un mélange réactionnel à pH=13 a été préparé. Par rapport à la procédure de synthèse décrite précédemment, une quantité plus importante de soude est ainsi ajoutée, et le mélange réactionnel présente possède une composition molaire suivante :



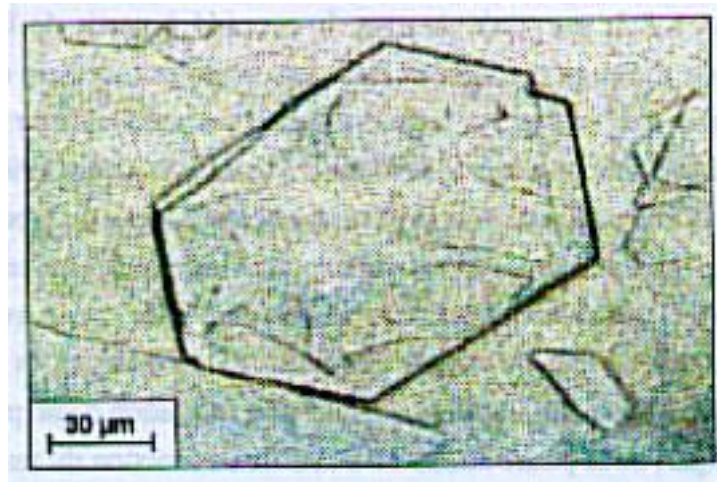
Une précipitation immédiate est constatée dès que la solution aqueuse contenant le tensioactif et la soude est ajoutée à la solution de silicate de sodium. La suspension obtenue est ensuite acidifiée par ajouts successifs d'une quantité connue d'acide chlorhydrique (1 mol/L). Entre chaque ajout d'acide, une fraction de la suspension (solide+liquide) est prélevée, filtrée et séchée 95°C pendant 8 h, avant d'être caractérisée par DRX.

### 2.1. Résultats.

#### 2.2.1. Analyse du précipité en suspension.

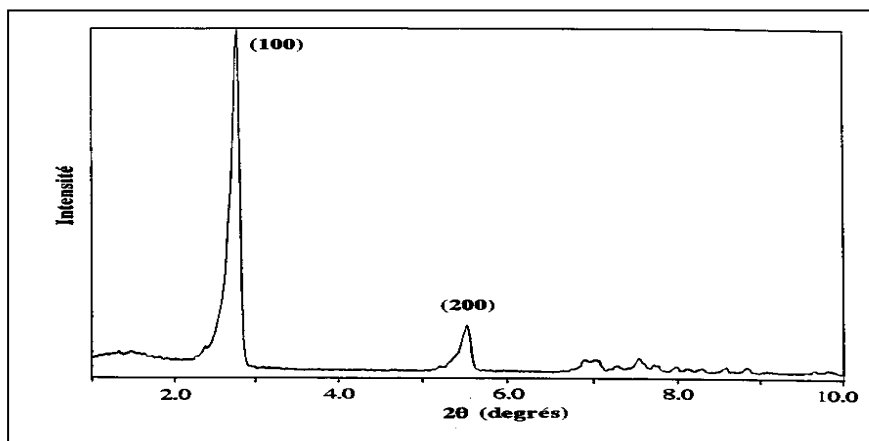
Le précipité obtenu à pH = 13 correspond à une phase lamellaire. Les cristaux observés par microscopie optique se présentent sous la forme de plaquettes

hexagonales, non régulières, avec des dimensions de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$  (figure III.6).



**Figure 4.2 :** Cliché de microscopie optique du produit obtenu à  $\text{pH} = 13$ .

Le diffractogramme des rayons X (figure III.7) présente les pics correspondants aux plans (100) et (200), caractéristiques d'une phase lamellaire, avec des distances interréticulaires respectives de 32 et 16  $\text{\AA}$ . L'augmentation de la durée de balayage a permis d'obtenir un diffractogramme mieux défini (figure III.8), avec des pics fins, notamment dans les régions angulaires  $7\text{-}10^\circ$  et  $19\text{-}22^\circ$  ( $2\theta$ ) qui sont impossibles d'indexer avec le logiciel WERNER.



**Figure 4.3 :** Diffractogramme de rayons X de la phase.

### 2.2.2. Analyse du précipité filtré et séché.

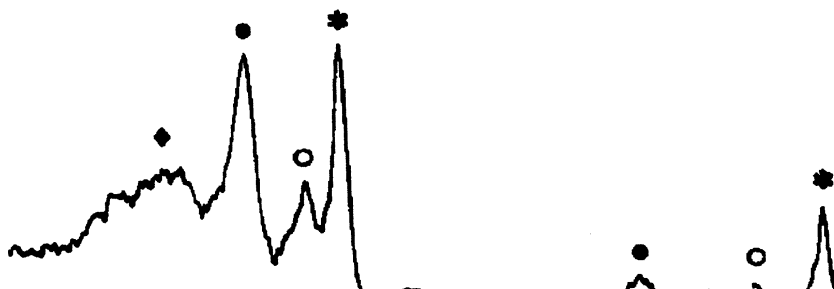
L'étude de l'acidification, révèle que la phase obtenue est sensible au lavage à

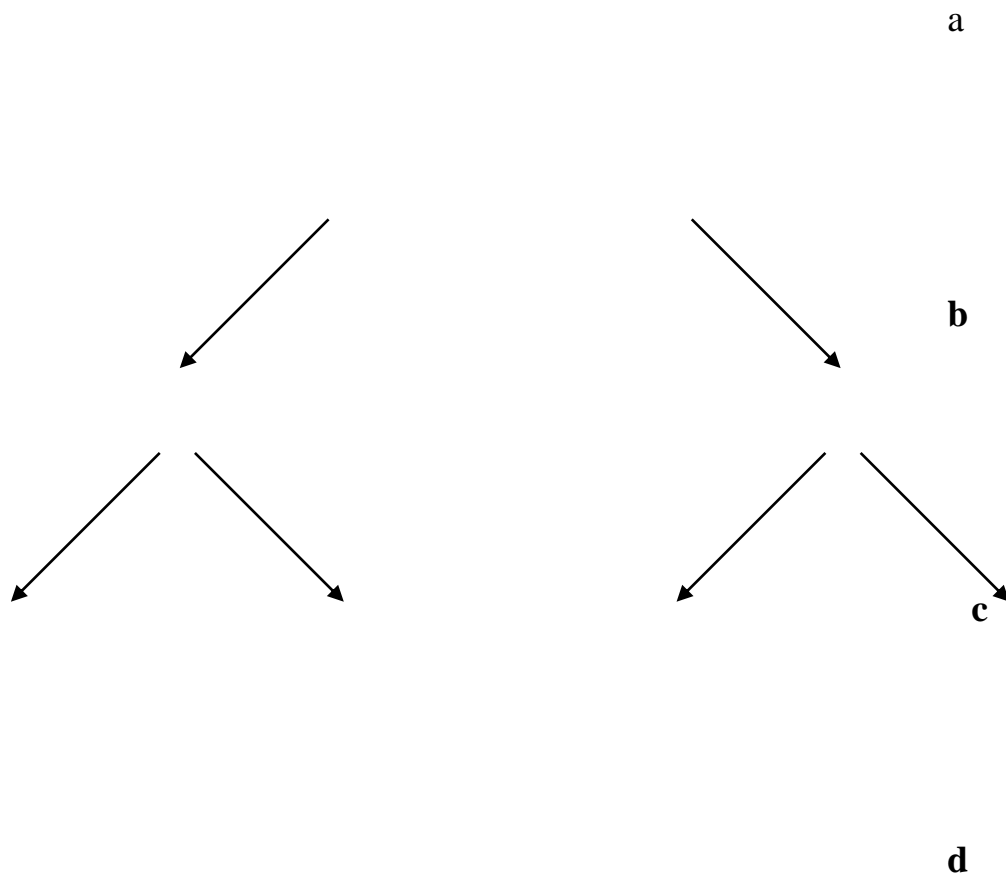
l'eau. En effet, la quantité de phase hexagonale obtenue par rapport à la phase lamellaire est d'autant plus élevée que le produit est mieux lavé. Ainsi, la diminution du pH qui accompagne le lavage à l'eau favorise l'apparition de la phase hexagonale. Comme le but est de préparer des phases pures, les fractions de suspension prélevées au cours de l'acidification ont été uniquement filtrées et séchées à l'air.

Ces conditions ne permettent pas d'obtenir une phase lamellaire pure, comme le montre la figure III.10a. En effet, le produit recueilli à pH=13, après filtration et séchage, correspond à un mélange de la phase lamellaire ( $d_{100} = 32 \text{ \AA}$ ) et de  $C_{16}TMABr$ , avec des traces de la phase hexagonale et d'une autre phase lamellaire ( $d_{100} = 28 \text{ \AA}$ ). Le tensioactif re-précipite vraisemblablement au cours de l'évaporation due au séchage. Par ailleurs, la présence de la phase hexagonale peut s'expliquer par une diminution du pH, liée à un phénomène de carbonatation qui se produit au cours du séchage à l'air. Cette hypothèse a pu être vérifiée en procédant à un séchage sous vide, qui a considérablement réduit l'apparition de la phase hexagonale, mais également celle de la seconde phase lamellaire. Par contre, la présence du tensioactif est toujours observée.

D'après la figure III.10b, le produit obtenu à pH=12,5 contient en grande partie du tensioactif, avec des traces de la phase hexagonale et des deux phases lamellaires. Tandis que la phase hexagonale devient majoritaire pour le solide recueilli à pH=11,5 et le  $C_{16}TMABr$  existe aussi mais en quantité infinitésimale (figure III.10c).

Une phase hexagonale bien organisée et pure est obtenue à pH=11. Son diffractogramme de rayons X est représenté sur la figure III.10d et le premier pic est observé correspond à une distance inter-réticulaire de  $42,0 \text{ \AA}$ . L'absence de tensioactif sous forme d'impureté laisse supposer qu'il est contenu entièrement dans la structure de la phase hexagonale.





**Figure 4.4 :** *Diffractogrammes de rayons X des produits filtrés et séchés, obtenus à pH=13 (a), pH=12,5 (b), pH=11,5 (c) et pH=11 (d). ♦ phase hexagonale, • phase lamellaire ( $d_{100} = 32 \text{ \AA}$ ), phase lamellaire ( $d_{100} = 28 \text{ \AA}$ ), \*  $C_{16}TMABr$ .*

### 2.2.3. Composition chimique des phases lamellaire et hexagonale.

Le schéma du mode opératoire utilisé pour déterminer la composition des deux phases est représenté sur la figure III.11.

Filtration de la suspension

Eaux mères

Solide sec

Dosage du silicium    Dosage de C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>    Dosage du silicium    Dosage de  
C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>

**Figure 4.5 :** Schéma du mode opératoire utilisé pour doser le silicium et le tensioactif.

Les analyses par RMN MAS <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C, respectives, du silicium et du tensioactif ont permis de comparer ces quantités à celles initialement introduites dans le milieu réactionnel.

**Tableau 4.1 :** Teneurs en poids en silicium et tensioactif dans les phases lamellaire et hexagonale

	SiO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> TMA <sup>+</sup>
Phase lamellaire	10,9 %	63,3 %
Phase hexagonale	49,8 %	52,3 %

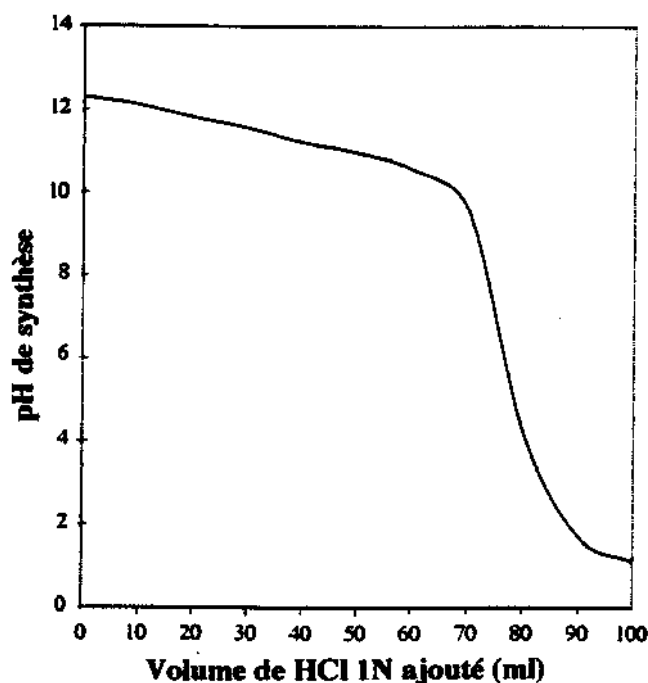
Pour la phase hexagonale, la totalité du silicium et du tensioactif introduits dans le mélange réactionnel se retrouve dans le solide sec. Le rapport molaire Si/C<sub>16</sub>TMA calculé pour cette phase (tableau III.2) est en accord avec les valeurs généralement citées dans la littérature [13].

Dans le cas de la phase lamellaire, seulement 15 % de la silice engagée sont présents dans le produit séché. Ces résultats conduisent à un rapport Si/C<sub>16</sub>TMA < 1 (tableau III.2). La très faible valeur, obtenue pour la phase lamellaire, rend compte d'une probable forte densité des espèces silicates dans cette phase, qui peut être due au pH de synthèse élevé.

### 3. Caractéristiques de la réaction d'acidification.

#### 3.1. Evolution du pH.

Le mélange réactionnel est généralement acidifié par ajout lent (5 ml/min) d'une solution d'acide chlorhydrique 1N. La figure III.14 représente la variation du pH, en fonction de l'acide ajoutée, sachant que le mélange réactionnel initial contient 5g de silice.



*Figure 4.6 : Evolution du pH du mélange réactionnel, en fonction du volume de HCl 1 N ajouté.*

Le pH décroît lentement et de manière linéaire jusqu'à pH=10. Après il chute brutalement jusqu'à pH=2.

### 3.2. Quantité de solide recueilli en fonction du pH

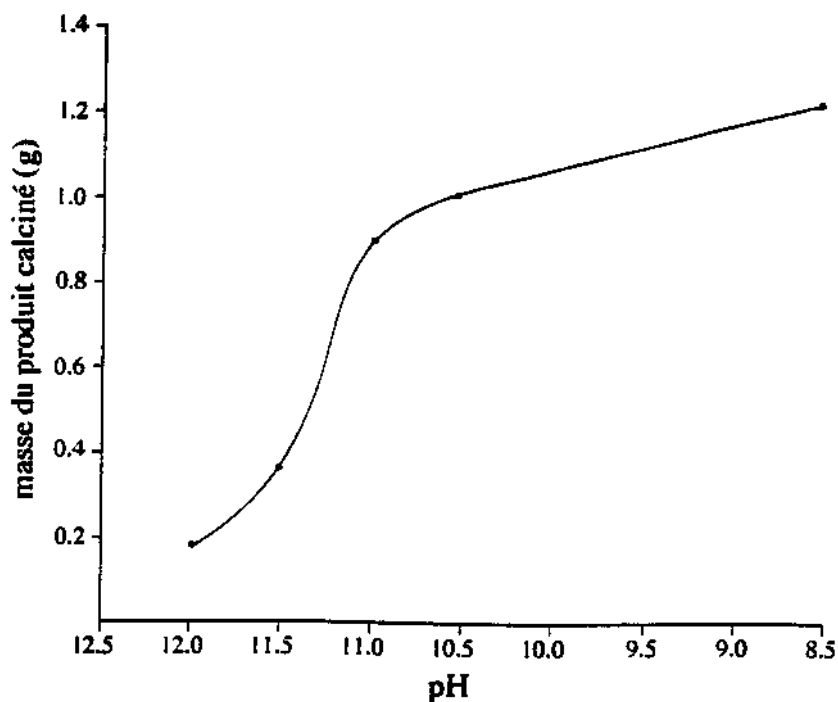
Plusieurs produits ont été préparés en acidifiant le mélange réactionnel jusqu'à différentes valeurs de pH, comprises entre 12 et 9. Chaque précipité obtenu est alors filtré, lavé à l'eau et séché à l'air, avant d'être calciné à 500°C pendant 3 heures.

La variation de la masse observée en fonction du pH est représentée sur le tableau III.3 et la figure III.15. Toutefois, ces masses restent approximatives vu que le taux de réhydratation reste inconnu et que ces masses sont calculées après calcination.

*Tableau 4.2 : Masse du produit calciné en fonction du pH de synthèse.*

Echantillon	B07	B08	B09	B010	B011
pH de synthèse	12,0	11,5	11,0	10,5	8,5
Masse recueillie* (g)	0,2	0,4	0,9	1,0	1,2

\* la masse de silice introduite dans le mélange réactionnel était de 1,2 g.



**Figure 4.7 :** Variation de la masse de produit obtenu en fonction du pH de synthèse.

La grande partie de la silice précipite dans un domaine de pH compris entre 11 et 11,5. La polymérisation de la silice, qui est favorisée par une diminution du pH, peut expliquer l'augmentation de la quantité de produit recueilli. A pH=9, la quasi totalité de la silice engagée se précipite.

#### 4. Diffraction de rayons X.

Différentes phases hexagonales ont été préparées par acidification jusqu'à des valeurs de pH comprise entre 12 et 2, puis caractérisées par diffraction de rayons X.

Dans un premier temps, on a constaté que le paramètre  $d_{100}$  varie en fonction du pH de synthèse. Cette variation, illustré par le tableau III.4, ne concerne pas les produits bruts de synthèse, mais uniquement les produits calcinés. En effet, la valeur  $d_{100}$  du produit calciné est d'autant plus élevée que le pH de synthèse est bas, ce qui se traduit par une diminution de la différence  $\Delta d_{100}$  ( $\Delta d_{100} = d_{100}^{\text{brut}} - d_{100}^{\text{calciné}}$ ). Ce

phénomène est vraisemblablement lié à un rétrécissement des parois. En effet, lorsque le pH de synthèse décroît, les espèces silicates solidifient davantage les composés de silice du produit synthèse.

**Tableau 4.3 :** Variation du paramètre  $d_{100}$  en fonction du pH de synthèse.

Echantillon	pH	$d_{100}$ (Å)		$\Delta_{100}$ (Å)
		Produit brut	Produit calciné	
B012	11	38,8	31,2	7,6
B010	10	38,8	32,0	6,8
B013	9	37,1	32,6	4,5
B014	8	39,0	34,4	4,6
B015	1	38,4	36,9	1,5

En plus de la distance interréticulaire  $d_{100}$ , il est nécessaire de considérer l'intensité du premier pic  $I_{100}$  et la présence possible d'autres pics, car ceci permet d'estimer l'organisation du matériau. En considérant les échantillons préparés à des pH de 12, 11 et 9 (tableau III.5), les produits bruts après synthèse se révèlent bien organisés, car ils présentent des diffractogrammes de rayons X, avec les pics caractéristiques d'une phase MCM-41. Par contre, chacun de ces produits se comporte différemment lorsqu'il est calciné à 500°C, pendant 3 heures. Ainsi, le produit synthétisé au pH le plus élevé s'amorphise complètement, au cours du traitement thermique. En effet, un pH de synthèse trop élevé conduit à des parois de silice mal polycondensées et donc pas suffisamment rigides pour préserver l'arrangement des mésopores, après l'évacuation des agents structurant et gonflant. Le produit préparé à pH=11, bien qu'il ne s'amorphise pas entièrement, perd en qualité, car son diffractogramme de rayons X présente seulement un pic relativement large et de faible intensité. Par ailleurs, l'échantillon préparé à pH =9 est le mieux organisé même après avoir calcination (augmentation de  $I_{100}$ ), parce que les parois en silice sont dans ce cas suffisamment polycondensées. Il est à noter que l'augmentation de l'intensité des pics

de diffraction entre le produit calciné et le produit brut de synthèse peut être liée en partie au départ des structurants, comme décrit dans la littérature [14].

**Tableau 4.4 :** Variation de l'intensité  $I_{100}$  en fonction du pH de synthèse.

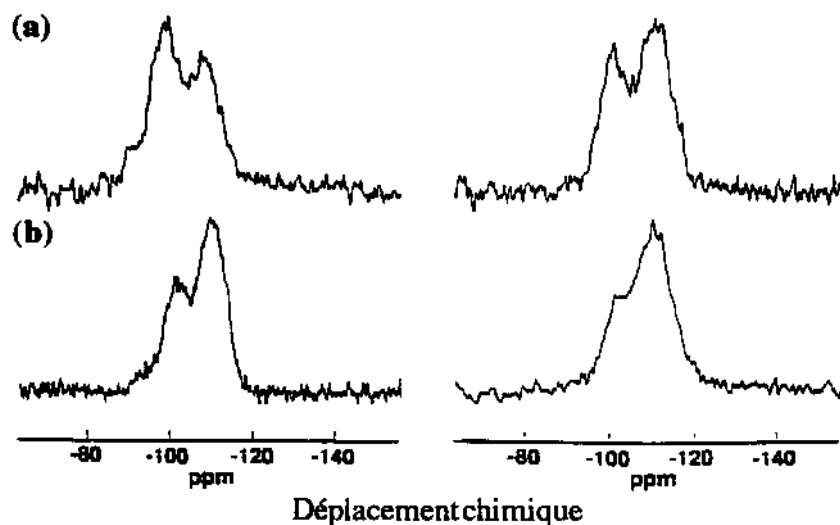
Echantillon	pH	$I_{100} \times 10^{-3}$	
		Produit brut	Produit calciné
B016	12	2,5	0,0
B012	11	5,0	0,9
B013	9	4,0	6,0

## 5. Résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29.

L'étude des échantillons préparés aux pH 12, 11 et 9, par RMN RAM  $^{29}\text{Si}$  a permis la détermination des rapports  $Q^4/Q^3$ , qui sont représentatifs du degré de polycondensation des espèces silicates. Les valeurs sont données dans le tableau III.6 et confirment que le degré de polycondensation augmente lorsque le pH de synthèse est inférieur à 11. Après calcination des échantillons, ces valeurs sont encore plus élevées. L'augmentation est d'ailleurs plus importante pour l'échantillon préparé à pH=11 que pour celui préparé à pH=9. Les spectres correspondants à ces deux échantillons sont représentés sur la figure III.16.

**Tableau 4.5 :** Rapport  $Q^4/Q^3$  des matériaux préparés à différents pH.

Echantillon	pH	$Q^4/Q^3$ déterminé par RMN RAM $^{29}\text{Si}$	
		Produit brut	Produit calciné
B016	12	0,9	/
B012	11	0,8	1,5
B013	9	1,5	1,9



**Figure 4.8 :** Spectres de RMN RAM  $^{29}\text{Si}$  des échantillons B012, pH=11 (à gauche) et B013, pH=9 (à droite), bruts de synthèse (a) et calcinés à 500 °C pendant 3 heures (b).

## 6. Composition chimique des matériaux.

Les valeurs de la composition chimique des produits de synthèse, déterminées respectivement par analyse chimique élémentaire et thermogravimétrie, sont regroupées dans le tableau III.7.

**Tableau 4.6 :** Composition chimique (% en masse) des matériaux bruts de synthèse.

Echantillon	pH	SiO <sub>2</sub>		C <sub>16</sub> TMA		H <sub>2</sub> O (b)	SiO <sub>2</sub> /C <sub>16</sub> TMA molaire
		(a)	(b)	(a)	(b)		
B016	12	28,0 %	27,0 %	57,9 %	59,0 %	14,0 %	2,3
B012	11	39,0 %	38,0 %	50,6 %	52,0 %	10,0 %	3,6
B013	9	46,0 %	45,0 %	45,0 %	46,0 %	9,0 %	≈5,0

a): Analyse chimique. b): Thermogravimétrie.

Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{C}_{16}\text{TMA}$  étant inversement proportionnel au pH de synthèse, la faible valeur de ce rapport, à pH élevé, pour l'échantillon B016, est en accord avec un degré de polycondensation faible des groupements silicates. En effet, dans ce cas, un nombre plus élevé de cations organiques est nécessaire pour compenser le nombre important de groupes Si-O.

L'hydrophilie du matériau est liée au degré de polycondensation des espèces silicates, puisque la quantité d'eau contenue dans le produit diminue avec le pH.

## **7. Volumétrie d'adsorption gazeuse.**

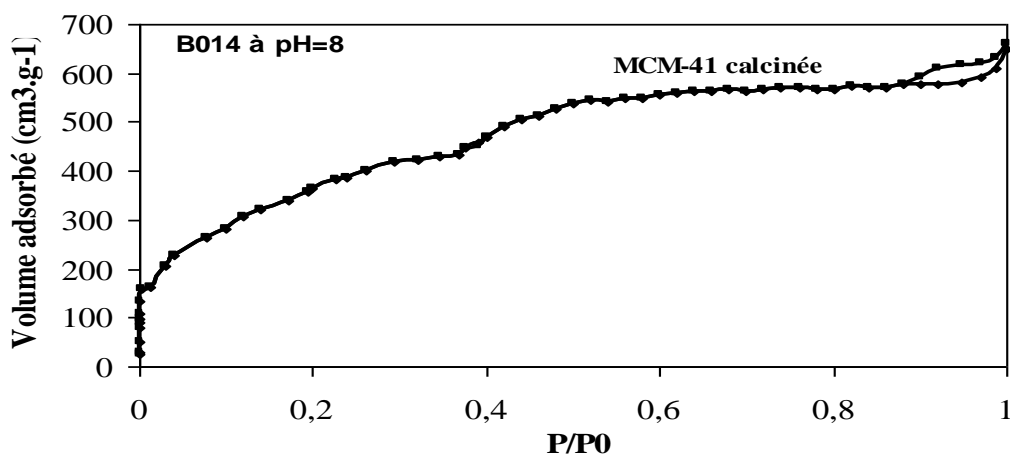
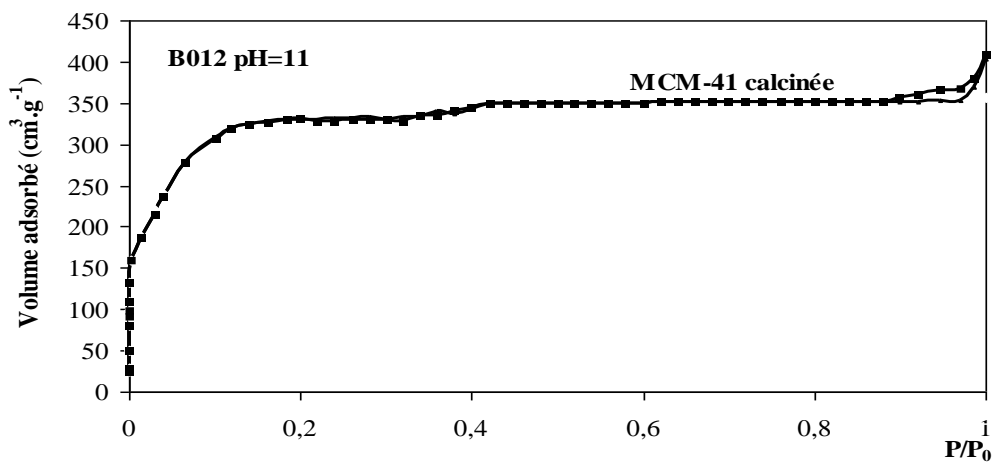
Les différents types d'isothermes d'adsorption d'azote décrits dans la littérature ont été rapportés dans la chapitre II et elles varient selon la taille des pores d'une phase MCM-41. Lorsque le diamètre des pores augmente, on passe ainsi par des isothermes d'adsorption successivement de type I, de type IV réversible et enfin de type IV classique [15,16], selon la classification de l'IUPAC [17]. Les isothermes d'adsorption de type I ont été jusqu'à présent obtenues uniquement pour des matériaux préparés avec des tensioactifs à chaîne courte ( $n \leq 8$ ).

Ainsi, la physisorption d'azote détermine l'accès au diamètre de pore, qui est une caractéristique primordiale des matériaux mésoporeux type MCM-41. Deux des échantillons synthétisés au cours de ce travail ont été plus particulièrement étudiés par volumétrie d'adsorption gazeuse. Il s'agit des matériaux préparés respectivement à  $\text{pH}=11$  (B012) et 8 (B014) et qui sont les mieux organisés.

## **8. Produits bruts de synthèse.**

Les isothermes d'adsorption des échantillons bruts de synthèse sont soit de type II, soit de type IV (figure III.17c). Dans ce dernier cas, la boucle d'hystérésis apparaît pour des valeurs de pression relative  $p/p_0$  supérieures à 0,9. Cette hystérésis provient d'un gonflement de l'échantillon au cours de l'adsorption.

Pour les deux échantillons préparés à différents pH, la surface spécifique externe est inférieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (tableau III.8) et contribue donc à hauteur de 1,0 % de la surface spécifique totale. La loi de Gurvitsch [18], pour déterminer le volume microporeux ou mésoporeux  $v^{\text{a}}_{\text{liq}}$ .



$F_i$

ntillons

préparés à pH=11 et pH=8

**Tableau 4.7 :** Détermination de l'épaisseur des parois pour l'échantillon mésoporeux.

Echantillon	pH	$d_p$ (Å)	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$e$ (Å)
B014	8,0	25,0	37,0	43,0	18

L'épaisseur des parois calculée pour le matériau mésoporeux ( $e=18\text{Å}$ ) est relativement grande, par rapport aux valeurs généralement données dans la littérature, pour les phases MCM-41 et qui avoisine  $10\text{Å}$ . Cette valeur plus élevée est peut-être liée à la température de synthèse  $20-25^\circ\text{C}$ , alors que pour les exemples de la littérature la température est comprise entre  $65$  et  $180^\circ\text{C}$ .

Une distribution en micropores (H.K.) pour l'échantillon préparé à pH=11 (figure III.19), qui est plus importante que celle des mésopores, ne permet pas le calcul

de l'épaisseur des parois. Il est donc impossible de donner une représentation des micropores pour ce matériau.

## 9. Analyses thermiques différentielles et gravimétriques.

Deux échantillons seulement ont été étudiés par analyses thermiques. Il s'agit des matériaux ayant subi un traitement hydrothermal, respectivement à 110 et 180°C. Les courbes d'analyse thermique différentielles (A.T.D), représentées sur la figure III.27, montrent chacune un premier pic endothermique vers 90 °C, attribué au départ de l'eau, puis un ensemble de pics exothermiques compris entre 250 et 650 °C, correspondant à la décomposition lente du tensioactif. Ces courbes ainsi que les valeurs de l'analyse thermique thermogravimétrie (A.T.G), regroupées sur le tableau III.15, montrent que l'échantillon traité à 180 °C contient plus d'eau et moins de matière organique que le produit traité à 110°C. Ceci laisse supposer qu'au cours du traitement à 180 °C, une partie du tensioactif est extraite ou partiellement décomposée et elle est remplacée par de l'eau. Ces observations confirment d'ailleurs, l'hypothèse de micelles plus hydratées, lorsque la température de chauffage augmente.

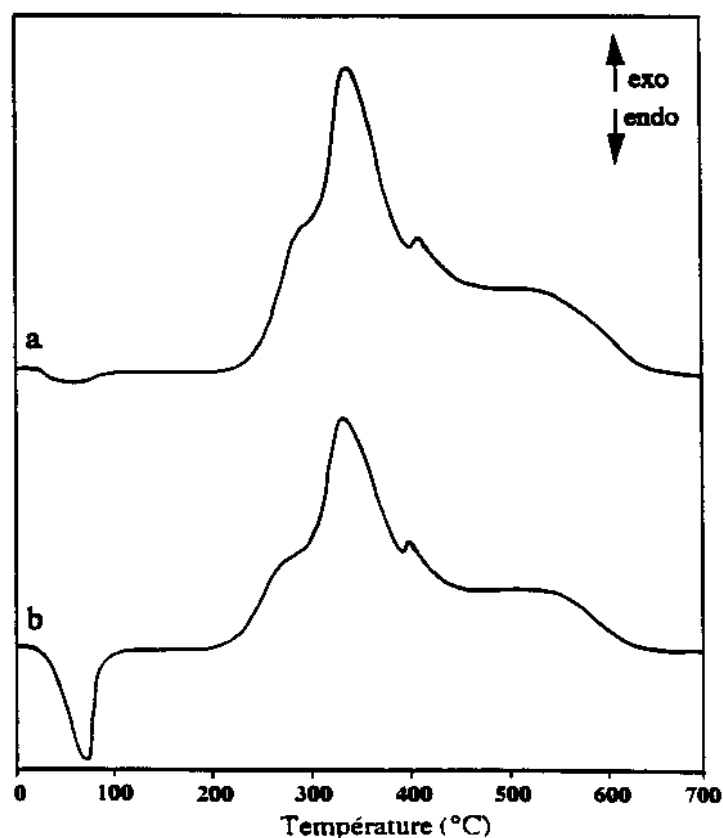


Figure 4.10. : Courbes d'analyse thermique différentielles d'échantillons traités à 110°C (a)

et 180°C (b).

**Tableau 4.8 :** Pertes en masse déterminées par thermogravimétrie sur des échantillons ayant subi un traitement hydrothermal.

Echantillon	Température du traitement (°C)	Perte en masse		
		Eau (%)	Matière organique (%)	Total (%)
B022	110	7,0	38,0	45,0
B025	170	24,0	23	47,0

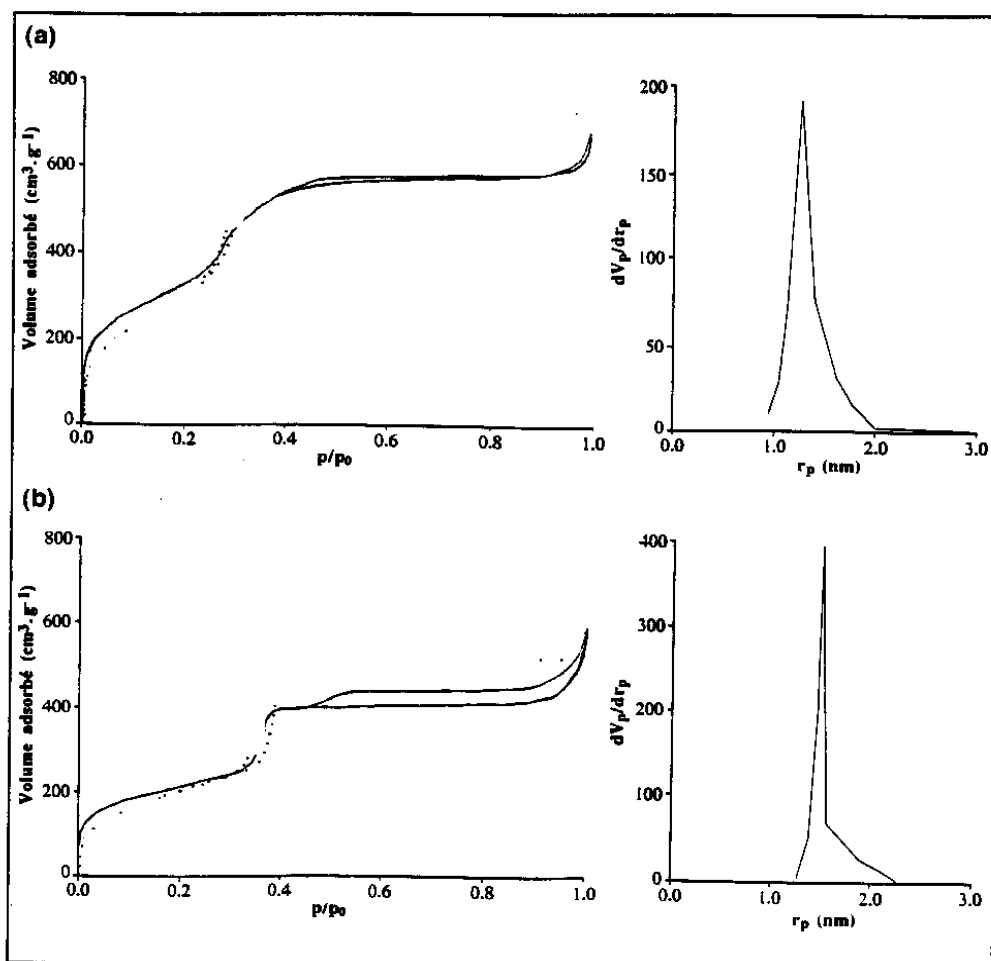
## 10. Volumétrie d'adsorption gazeuse.

En considérant les analyses effectuées par diffraction de rayons X, le traitement hydrothermal pourrait avoir une influence sur la taille des pores en les augmentant, et ce ci dans le but d'expliquer l'accroissement du paramètre  $d_{100}$ . Pour vérifier cela, deux échantillons, l'un non traité (B014) et l'autre provenant du même échantillon mais ayant subi un traitement hydrothermal à 150°C (B023), ont été étudié par volumétrie d'adsorption d'azote. Les deux échantillons ont été au préalable calcinés à 500°C pendant 3 heures. La figure III.29 présente les isothermes d'adsorption d'azote ainsi que les distributions en taille de pores selon la méthode B.J.H., aussi les différentes grandeurs physiques déterminées à partir de ces courbes sont regroupées sur le tableau III.16.

Les isothermes d'adsorption d'azote, pour les deux matériaux, sont de type IV, selon la classification de l'IUPAC [17]. La boucle d'hystérésis observée à pression relative supérieure à 0,42, correspond à un gonflement de l'échantillon, dû à l'adsorption d'azote (gonflement intergranulaire).

L'échantillon qui a subi un traitement hydrothermal, présente d'une part une distribution nettement plus étroite des pores par rapport au produit non traité et d'autre part un maximum du rayon des pores qui se trouve à une valeur plus élevée. Connaissant le diamètre des pores  $d_p$ , il est aisé de calculer l'épaisseur  $e$  des parois avec la formule  $e = a_0 - d_p$ , où  $a_0 = d_{100} / \cos 30^\circ$ . D'après les calculs mentionnés sur tableau

III.16, il apparaît que l'augmentation du diamètre de pore pour l'échantillon traité, s'accompagne également d'un accroissement de l'épaisseur des parois. De plus, le volume poreux et la surface spécifique totale sont plus faibles pour le matériau traité à 150°C. Ceci est en désaccord avec la supposition d'un simple accroissement de la taille des pores au cours du traitement hydrothermal, qui est suivi d'une augmentation du volume poreux et un affinement des parois. Ceci indique plutôt qu'il y a une complète réorganisation du matériau. Celle-ci est envisageable uniquement dans le cas où il y a dissolution, puis recristallisation.



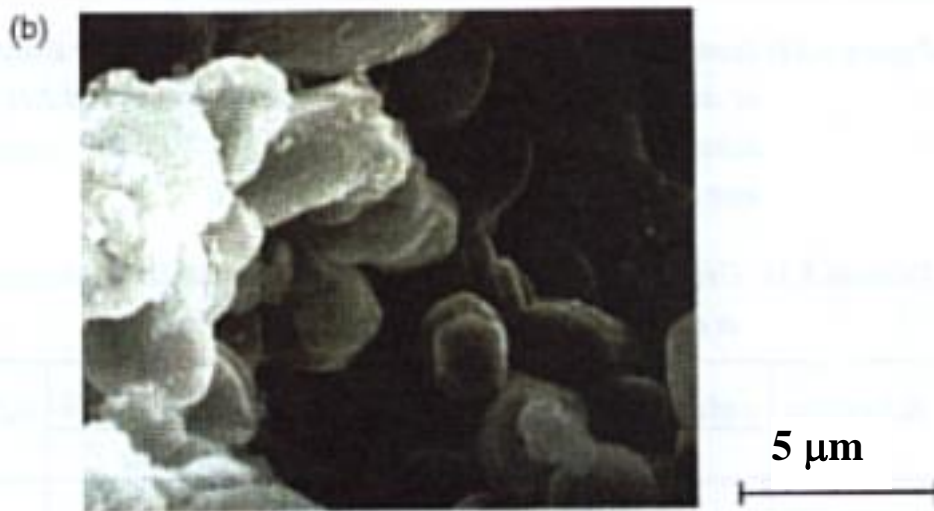
Figure

the) et

distribution en taille des mesopores suivant D.J.H. (à droite). (a) D014 et (b)

## **11. Microscopie électronique à balayage.**

L'utilisation des clichés de microscopie électronique à balayage (M.E.B) est en mesure de nous aider à confirmer ou infirmer toute modification significative du matériau, après traitement hydrothermal. Les clichés des matériaux (B014) et (B023) illustrés par la figure III.29 montrent une distribution en taille, avec une augmentation nette des dimensions de certaines cristallites: le matériau préparé à température ambiante (B014) présente des particules de dimensions comprises généralement entre 1 et 2 $\mu$ m, tandis que la taille des cristallites correspondant à l'échantillon traité (B023) varie entre 4 et 8 $\mu$ m. Cette augmentation de taille est en faveur du phénomène de dissolution qui se produit au cours du traitement hydrothermal. Par ailleurs des travaux ont révélé que pour une synthèse à différentes températures, ce phénomène n'est pas observé [30]. Par contre les matériaux cités plus haut sont synthétisés à température ambiante qui possèdent des parois moins polycondensées et donc plus fragiles lors du traitement hydrothermal.



**Figure 4.12 :** Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon B014 non traité (a) et de l'échantillon B023 ayant subi un traitement hydrothermal (b).

**Chapitre V:**  
**Etude de l'acidité des MCM-41 fonctionnalisés**  
**Et piégeage des métaux Chrome et Arsenic**

**1. ETUDE DE L'ACIDITE DE LA MCM-41 FONCTIONNALISEE**

**1.1. INTRODUCTION**

L'acidité des matériaux poreux peut être étudiée par différentes méthodes. Vu les moyens de travail dont nous disposons, nous avons opté pour la méthode de titrage potentiométrique qui donne des résultats satisfaisants. Cette dernière consiste en l'étude des échantillons de Al-MCM-41 traités au préalable avec des solutions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  et calcinés ensuite à différentes températures, par titrage avec une solution basique de normalité connue. La thermogravimétrie de ces deux types d'échantillons permet le calcul du pourcentage de la perte en poids. La combinaison de ces deux techniques: la thermogravimétrie et les mesures de titrages potentiométriques des échantillons échangés avec les solutions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  à différentes températures de calcination s'est avérée relativement un bon moyen pour la détermination de la nature et la source des différents sites acides (Brönsted et Lewis) existants dans la matériaux mésoporeux AIMCM-41.

## **2. PARTIE EXPERIMENTALE**

### **2.1. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS**

L'Al-MCM-41 utilisée pour l'élaboration de ce travail, a été préparée dans notre laboratoire selon les méthodes décrites dans le chapitre précédent.

Une moitié est échangée 3 fois avec une solution (20 à 30)% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à reflux ( $T=95^\circ\text{C}$ ) pendant 2h 30mn à chaque fois.

$$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{matériau}=12$$

Une deuxième partie est échangée 3 fois avec une solution (1 à 2)N de  $\text{HCl}$  à reflux ( $T=95^\circ\text{C}$ ) pendant 2h 30mn à chaque fois.

$$\text{HCl}/\text{matériau}=12$$

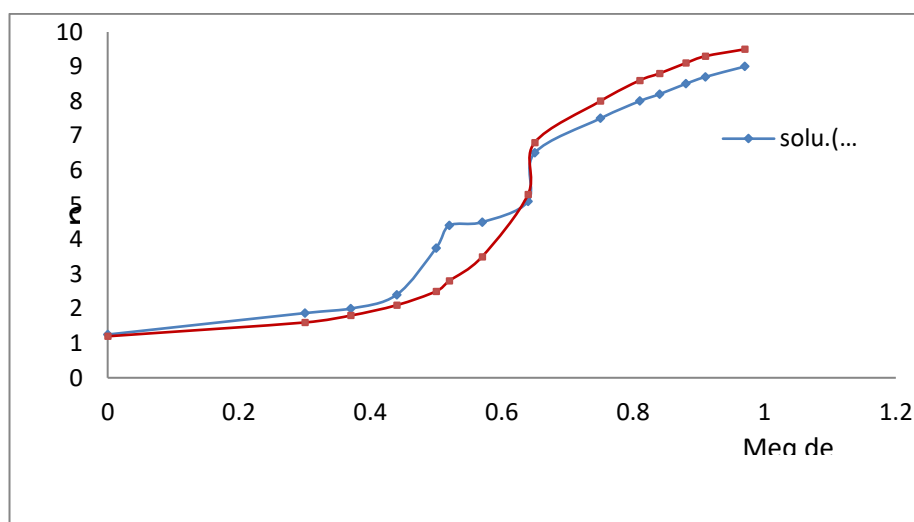
Après ce traitement les échantillons sont lavés avec de l'eau désionisée et séchés à une température de  $115^\circ\text{C}$  dans l'étuve. L'analyse chimique des deux échantillons est donné dans le tableau suivant :

**Tableau 5-1:** Résultats des analyses chimiques des Al-MCM-41 fonctionnalisés.

% de la perte en poids	Na <sup>+</sup> -MCM-41	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -MCM-41	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -MCM-41
Na <sub>2</sub> O	0,88	<0,02	<0,02
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	/	1,12	/
SiO <sub>2</sub>	94,7	96,62	96,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	3,38	2,61

### 3. MESURE D'ACIDITE

Les échantillons traités, au préalable avec les solutions de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ALMCM-41 et de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ALMCM-41, et calcinés à différentes températures pendant 2 heures 30 minutes, sont échangés avec une solution concentrée de NaCl 3,5M . Cette opération terminée, nous procédons au titrage des deux solutions, avant et après filtration, avec une solution basique de normalité connue :



**Figure 5.1 :** titrage des solutions des MCM-41 échangées avec des solutions de NH<sub>4</sub>Cl et HCl

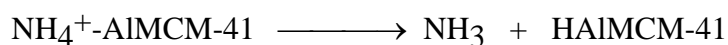
**Remarque:** Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons  $\text{NH}_4^+$ -ALMCM-41 et de  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ALMCM-41 calcinés à différentes températures, donnés dans le chapitre précédent montre que la structure des matériaux mésoporeux est conservée à 450°C et 750°C et est partiellement détruite à 1050°C.

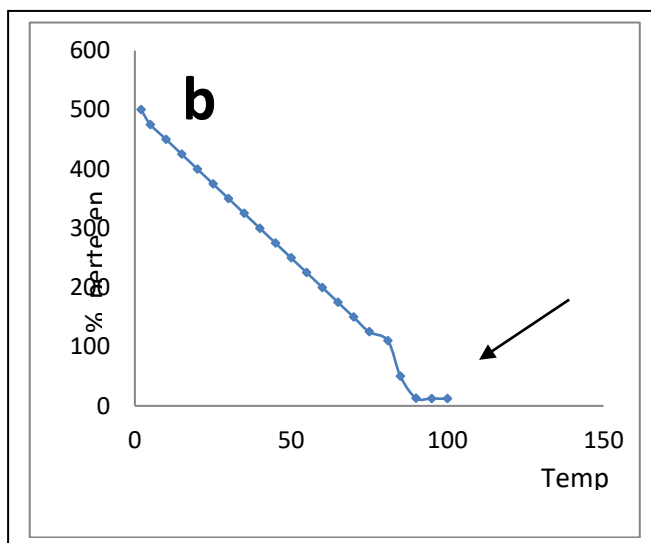
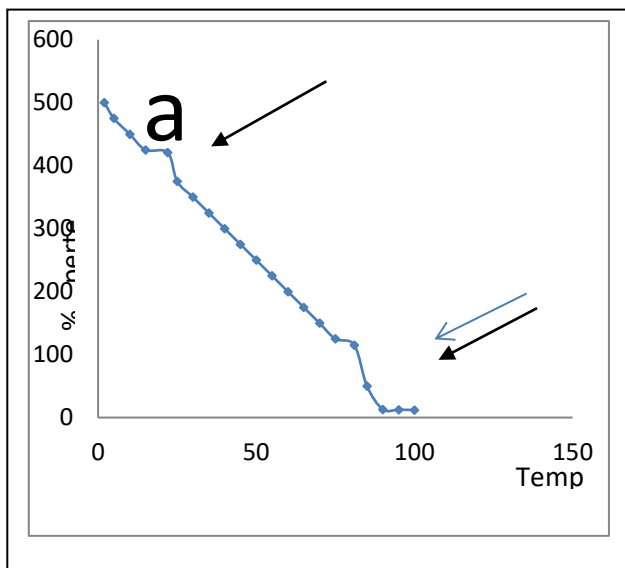
## 4. COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES

### 4.1. COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $\text{NH}_4$ -AIMCM-41

Le thermogramme des échantillons de  $\text{NH}_4$ -ALMCM-41 donné par la figure 27, à 450°C et 750°C montre l'existence de deux points d'inflexions caractéristiques, l'un se situant entre 250°C et 400°C et l'autre entre 750°C et 960°C. Ces deux points correspondent respectivement à la décomposition de  $\text{NH}_4^+$  qui se produit entre 250°C et 400°C, et à la déshydroxylation structurale (départ de molécules d'eau appartenant à la structure de la matériaux mésoporeux) qui se produit à haute température. La désamination ainsi que la déshydroxylation de la matériaux mésoporeux ALMCM-41 ont été suivies par spectroscopie infra-rouge qui montre une diminution progressive de la longueur d'onde de la bande de vibration de la liaison N—H ( $3610 \text{ cm}^{-1}$ ) et elle disparaît complètement à  $T = 400^\circ\text{C}$ . Nous remarquons simultanément une augmentation de la bande IR de la liaison O—H qui disparaît vers les hautes températures. Ceci confirme la déshydroxylation. La perte en poids, relative à l'échantillon  $\text{NH}_4$ -ALMCM-41, de  $\text{NH}_3$  par rapport à  $\text{AlO}_4^-$  est de 0,88 ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée par analyse chimique (tableau 19). Il est de même pour la déshydroxylation à hautes températures, dont la valeur trouvée par thermogravimétrie et analyse chimique sont identiques et avoisine l'unité.

Notre étude confirme les schémas réactionnels avancés par Rabo et collaborateurs:





**Figure 5-2a et 2b: Thermogramme des échantillons AIMCM-41 échangés aux HCl (b) et NH<sub>4</sub>Cl (a)**

**Tableau 5.2:** différentes étapes de la perte en poids en analyse thermogravimétrique des échantillons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-MCM-41 et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-MCM-41.

T(°C)	Domaine de température	250-400	750-1000	Déviati on Théorique
étape	Nbre de moles (NH <sub>3</sub> )	0,95	/	0,85 → 0,07
	Perte en poids (%)	0,85	/	0,95 → 0,08
étape II	Perte en poids (%)	0,53	0,50	0,53 → 0,02
	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	0,96	0,96 → 0,06
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,50 → 0,03

La spectroscopie infra-rouge est une méthode quantitative, elle consiste à étudier les intensités des bandes qui demeurent inchangées avec la nature du cation, le degré d'échange de la base et avec la force des sites acides. On peut, par exemple suivre l'adsorption de la pyridine ou tout autre base (101) sur les zéolithes afin de détecter les différents modes de vibration, et par suite localiser les différents types de sites acides. Les différents modes de vibration de quelques bases sont résumés dans tableau suivant.

**Tableau 5.3 :**

Mode de vibration	$P_yH^+$	$P_y:L$
$\nu_1$	1655 F	1595 F
$\nu_3$	1627 F	1575 moy
$\nu_2$	1490 TF	1490 F
$\nu_1$	1550 moy	(1455-1442)TF

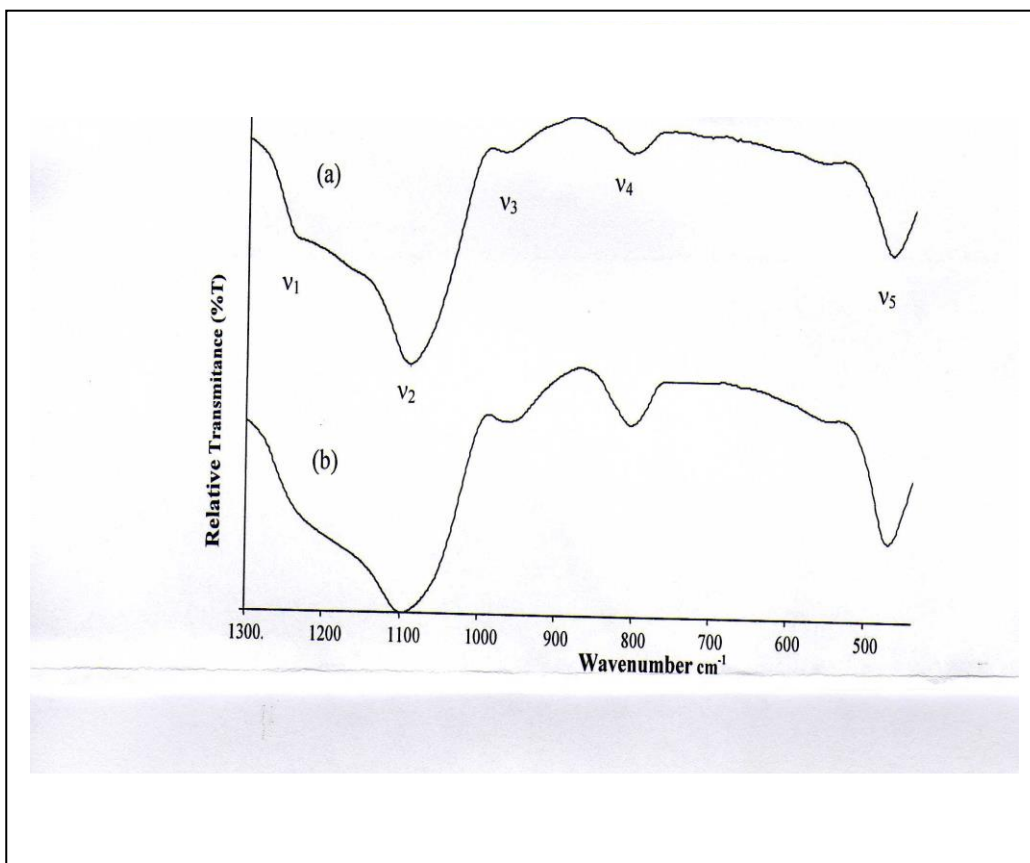


Figure 5-3: spectre I.R des échantillons AIMCM-41 échangés aux HCl (b) et NH<sub>4</sub>Cl (a)

## 5. INTERPRETATIONS DES COURBES DE TITRAGES POTENTIOMETRIQUES DES ECHANTILLONS NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-AIMCM-41 ET H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-AIMCM-41

### 5.1. COURBE POTENTIOMETRIQUE DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-AIMCM-41

Les courbes de titrages potentiométriques des filtrats des échantillons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ALMCM-41 sont montrés sur les figures (III-4 et III-5). Nous observons des points d'inflexions pour les échantillons calcinés à 450°C et 750°C inexistant pour l'échantillon calciné à 1050°C à des pH bas et d'autres points d'inflexions à des pH relativement élevés. Cette constatation est expliquée par l'existence de deux types de sites acides, l'un fort attribué à

la présence d'ions hydroniums  $H_3O^+$ , et l'autre faible dû à la présence d'ions hydroxoaluminium. La différence entre le pH calculé et le pH mesuré, donnée dans le tableau 21, est une échelle importante qui met en évidence la présence de sites acides autres que les sites ( $H_3O^+$ ). D'après les rapports  $H^+/AlO_4$ , nous remarquons que le 1/3 des sites (protons) sont déshydroxylés à  $T= 450^\circ C$  et le 1/3 restant à  $T= 750^\circ C$ . Pour les échantillons calcinés à  $1050^\circ C$  l'acidité est quasi-nulle

## 5.2. COURBE POTENTIOMETRIQUE DE $H_3O^+$ -ALMCM-41

Les courbes de titrages potentiométriques des échantillons  $H_3O^+$ -ALMCM-41, donnés sur les figures (III-4 et III-5), traités à différentes températures ne montrent pas l'existence des points d'inflexions remarqués dans le cas précédent à des pH bas, mais seulement ceux correspondants au pH relativement élevé. A l'exception de cette remarque les deux courbes présentent la même allure. La différence entre le pH calculé et le pH mesuré n'est très grande apportant une confirmation supplémentaire de la non-existence de sites faibles contrairement trouvé pour les échantillons  $NH_4$ -ALMCM-41.

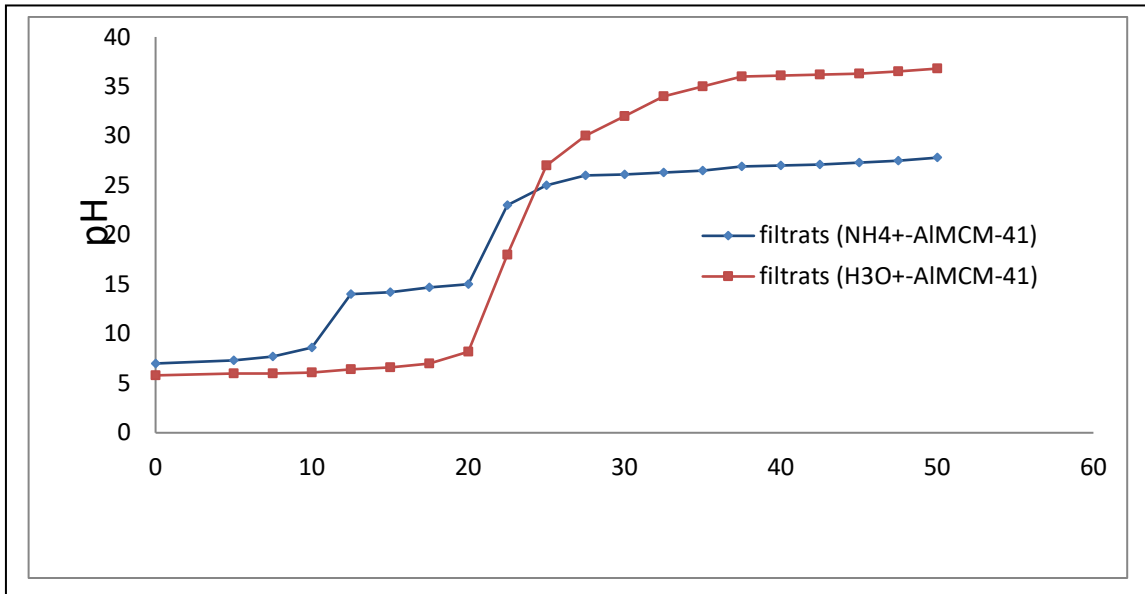
**Tableau 5.4:** titrage des solutions Pateusess des échantillons  $NH_4^+$ -MCM-41 et

$H_3O^+$  - MCM-41 (avant filtration)

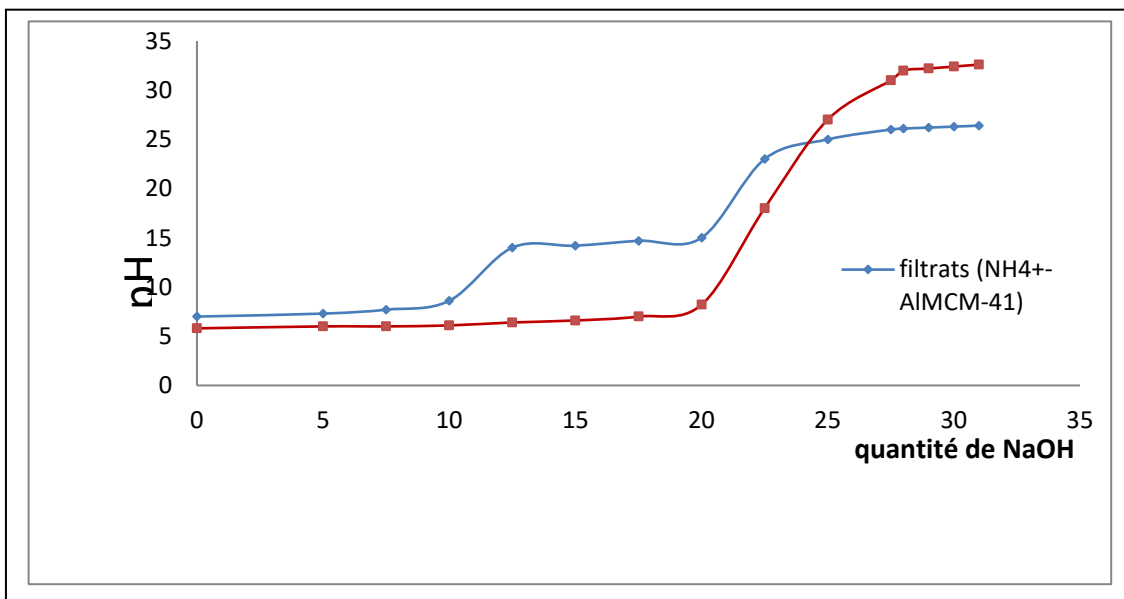
échantillons	Température de Calcination (°C)	pH d'↔ de la solution de NaCl	Titrage (meq/g)		
			H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>x</sub> <sup>3-x</sup>	total
M+ -MCM-41					
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - MCM-41	450	≈ 1,5	0,562	/	0,562
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - MCM-41	550	//	0,504	/	0,504
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - MCM-41	750	//	0,386	/	0,386
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	450	//	0,384	0,069	0,453
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	550	//	0,412	0,141	0,553
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	750	//	0,210	0,209	0,419

**Tableau 5.5:** Titrage des filtrats de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-MCM-41 et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-MCM-41.

échantillons MCM-41	Temp. de Calci.	Titrage meq/g	H <sup>+</sup> /AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH <sub>i</sub> calculé	pH <sub>i</sub> mesuré
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -MCM-41	450	0,434	0,70	≈ 2,15	2,10
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - MCM-41	750	0,250	0,41	≈ 2,38	2,40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	450	0,249	0,66	≈ 2,43	2,51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	750	0,145	0,32	≈ 2,49	2,56
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> - MCM-41	1050	0,03	minor	> 5,00	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - MCM-41	1050	0,03	//	> 5,00	/



**Figure 5.4:** dosage des filtrats des matériaux AIMCM-41 échangés avec des solutions de HCl et NH<sub>4</sub>Cl à T= 75°C

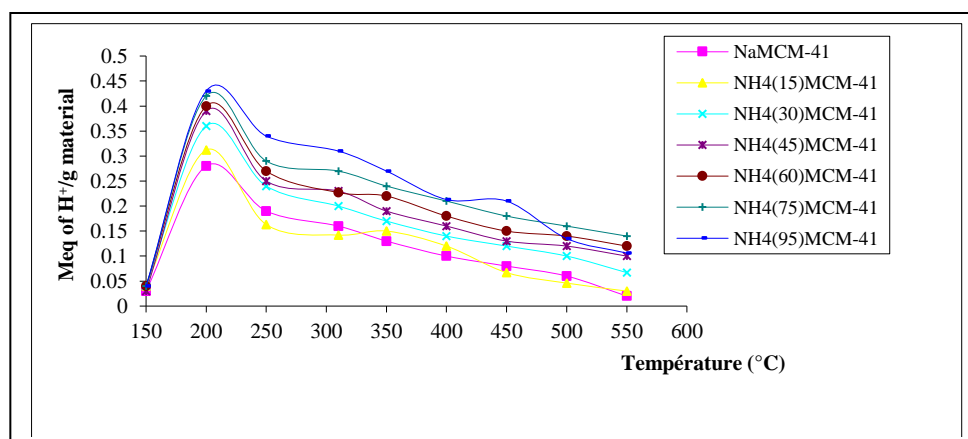


**Figure 5.5:** dosage des filtrats des matériaux AIMCM-41 échangés avec des solutions de HCl et NH<sub>4</sub>Cl à T= 95°C

## 6. AUTRES METHODES D'ANALYSES DE L'ACIDITE

L'acidité des deux échantillons  $\text{NH}_4\text{-AlMCM-41}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+\text{-AlMCM-41}$  a été également étudiée par deux autres méthodes:

1- S.T.D. : La désorption thermoprogrammée de l'ammoniac qui donne une distribution des différents sites acides de la matériaux mésoporeux. La courbe de la figure-32-montre que l'acidité de l'échantillon  $\text{NH}_4\text{-AlMCM-41}$  est plus grande que celle de l'échantillon  $\text{H}_3\text{O}^+\text{-AlMCM-41}$ , il est de même pour la distribution des sites acides.



**Figure 5.6:** distribution de la densité de sites acides dans la AlMCM-41

## 7. ELIMINATION DES METAUX LOURDS CHROME ET ARSENIC

### 7.1. Traitement et épuration des polluants

Principe de l'épuration en bout de chaîne = réduire la charge polluante des effluents avant leur rejet. Cette réduction s'opère en piégeant les polluants par différentes méthodes [ref]. Certains effluents nécessitent une action spécifique pour réduire une toxicité importante.

Le traitement en bout de chaîne sur le :

- *plan économique* : aberration ! : effluents à traiter contiennent des éléments payés à l'entrée (précipitation d'éléments de valeurs marchandes), on y ajoute des produits chimiques achetés pour former des boues à enlever, inertées ou mises en décharge moyennant paiement ! de plus l'eau rejetée est aussi payée, équipements coûteux, maintenance et personnel compétent

⇒ solution extrême qu'il faut réduire au maximum

- *plan environnemental* : mauvaise solution, formation de déchets volumineux, souvent instables ou difficilement stabilisables → mesures préventives de réduction à la source, privilégier le recyclage interne MAIS le respect des normes exige souvent un traitement bout de chaîne final !

**REGLE DE BASE** : collecter sélectivement et traiter séparément les divers effluents en fonction du type de polluants et de leur concentration et seuls les effluents **dilués** peuvent être traités efficacement et éviter de déverser de grosses quantités fort concentrées

Les **familles d'effluents traités dans ce travail**: effluents contenant

- des *arsenic* (traitement et préservation du bois et des métaux précieux, revêtements métalliques, dans mines d'or : dissolution minerai pour récupérer l'Au)
- des *chromes hexavalents* (pigments de peinture)

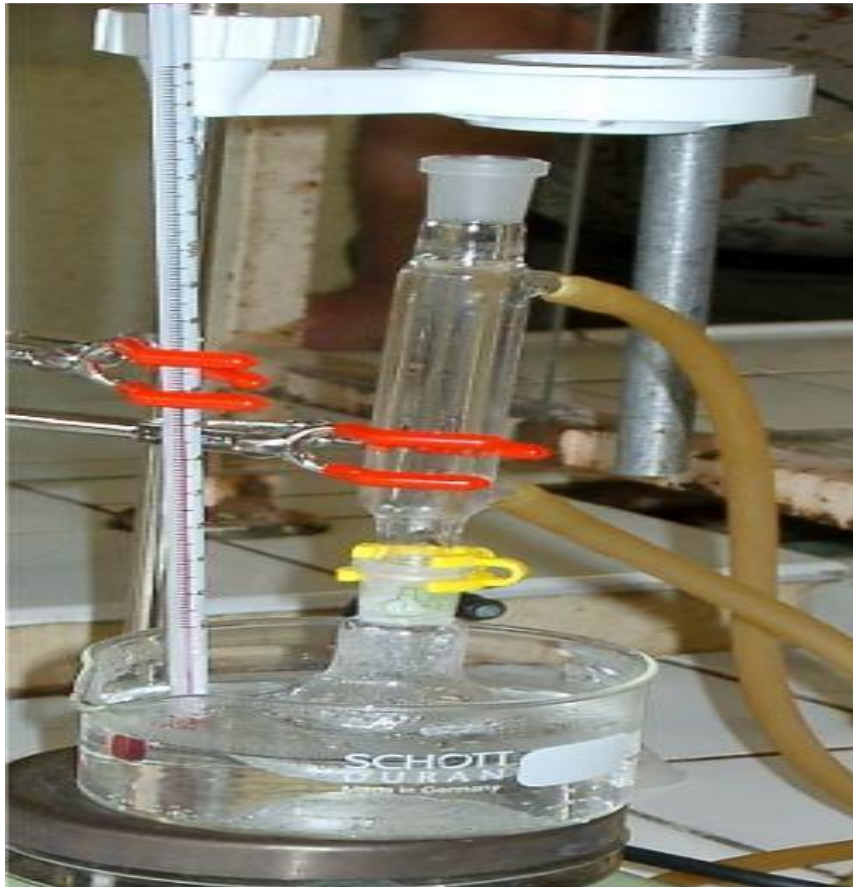
Il faut collecter distinctement les effluents acides et basiques qui contiennent des métaux lourds et ceux qui n'en contiennent pas (simplement neutralisés avant rejet)

TYPES D'ENTREE :

1. Effluents contenant de l'arsenic → détoxification des arsenic
2. Effluents contenant du chrome hexavalent → détoxification du chrome hexavalent (b)

## **7 .2. Mise en œuvre d'un traitement :**

→ *Traitement discontinu* : traitement des effluents par batchées (système batch) à privilégier si possible (premières étapes de traitement se déroulent successivement dans un réacteur en verre)



**Figure 5.7:** Procédé d'élimination batch (laboratoire)

→ *Traitement en continu* : circuit ouvert, chaque étape de traitement est réalisée dans une cuve séparée, traversée par un flux continu d'effluent finalement rejeté.

s'il y a un changement de qualité d'entrée de flux, la cuve est remplie, traitée et vidée .

→ *Traitement intégré* (procédé Lancy) : traiter directement l'effluent à l'endroit où il est généré, ce mode de traitement est intégré à la chaîne de production elle-même.

### **7.3. Elimination de l'arsenic et du chrome**

Nombreux procédés chimiques utilisent le chrome hexavalent (particulièrement toxique) dans leur formulation : passivation des métaux, préparation avant peinture (couche de chromatation), protection du bois avec l'acide chromique = oxydant puissant. Donc il reste impératif de le réduire à défauts de l'éliminer afin de diminuer son impact direct sur l'environnement et l'être humain

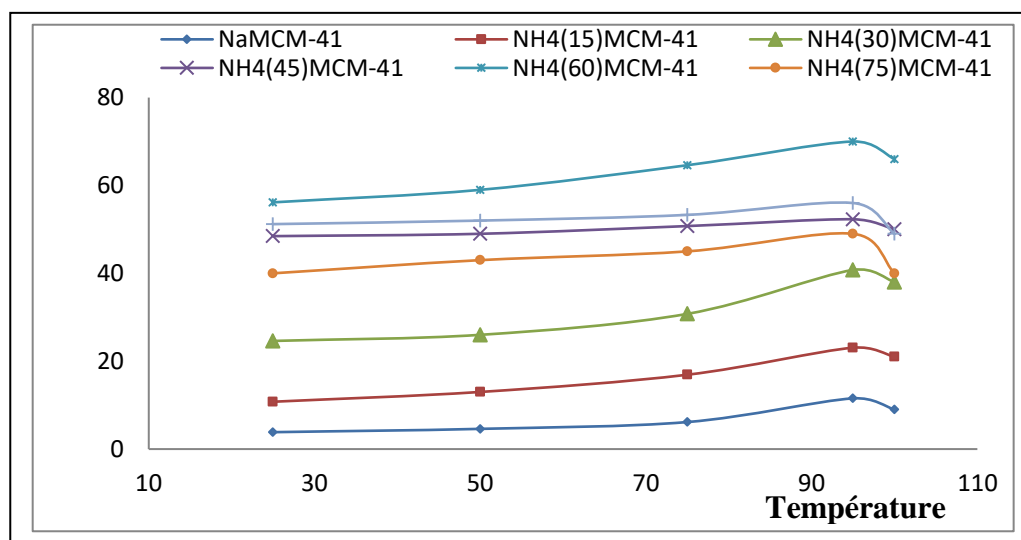
L'élimination de l'arsenic par ces traitements n'est pas toujours facilement applicable en raison de sa difficulté à réduire ou à sorber sur des matériaux poreux. Le problème est d'autant plus prononcé quand les quantités sont faibles. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en arsenic excèdent souvent la valeur standard préconisée. D'après l'U.S. EPA, cette nouvelle norme nécessitera la mise en place de nouveaux traitements d'élimination de l'arsenic pour plusieurs milliers de systèmes de distribution. Depuis plusieurs années, on constate l'émergence de nouvelles techniques d'élimination de l'arsenic : par voie microbiologique ou par adsorption sur de nouveaux supports. Le développement de tels procédés présente un intérêt grandissant du fait de l'ampleur de la pollution arsénifiée dans le monde.

Les polluants chrome et arsenic sont traités en utilisant les MCM-41 fonctionnalisées, ces derniers ont été utilisées comme sorbant et (ou) précipitant pour éliminer le Cr et l'As. Ces traitements ont été effectués à différentes températures, différents pH, quantité de sorbants et temps de réactions. La relation entre les concentrations de Cr et d'As et l'efficacité de leur élimination a été également étudiée.

#### **Agents réducteurs :**

- $FeSO_4$  (*sulfate ferreux*) : agent réducteur le moins cher, génère grande quantité de boues métalliques après neutralisation (4 kg de boue/ kg  $Cr^{VI}$ ), méthode pratiquée en station d'épuration
- $NaHSO_3$  (*bisulfite de sodium*) : le plus approprié pour applications courantes, production de volume de boues bien moindres qu'avec  $FeSO_4$  bien que très importants encore, nécessite moins de réactifs (agent réducteur et acide), maintien du pH < à 2,5 pendant toute l'opération (acide sulfurique) assure une vitesse de réaction suffisante, méthode la plus répandue
- $SO_2$  (*dioxyde de soufre gazeux*) : moindre consommation en agent réducteur et moindre coût de cet agent (en grande quantité), ne nécessite pas l'ajout d'acide et ne produit pas de sels dissous supplémentaires (sulfates), méthode limitée aux très grandes installations

Les efficacités maximales d'élimination du Cr (94 %-97 %) et d'As (92 %-96 %) ont été atteintes à un pH de 5, une température de 75°C et un rapport matériaux/solution de 1:12 (vol:vol) et à un temps de contact de 45 minutes.



**Figure 5.8:** degré d'échange des AlMCM-41 en fonction de la température d'élimination

## 8. Etudes préliminaires

### 8.1. Influence du pH

Pour chaque matrice, l'influence de la valeur acide ( $\leq 4$ ) ou neutre ( $7 < \text{pH} < 10$ ) du pH du milieu réactionnel est étudiée. Pour ces pH, la spéciation de l'arsenic est connue ainsi que la charge de surface du support.

#### - milieu réactionnel basique

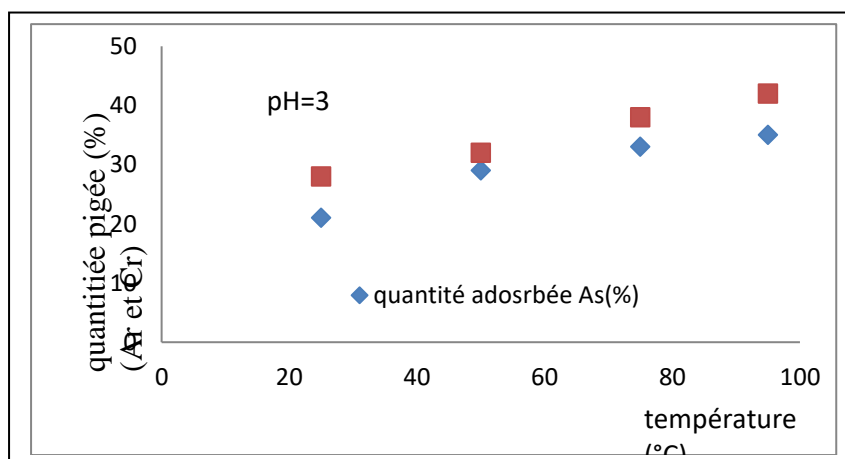
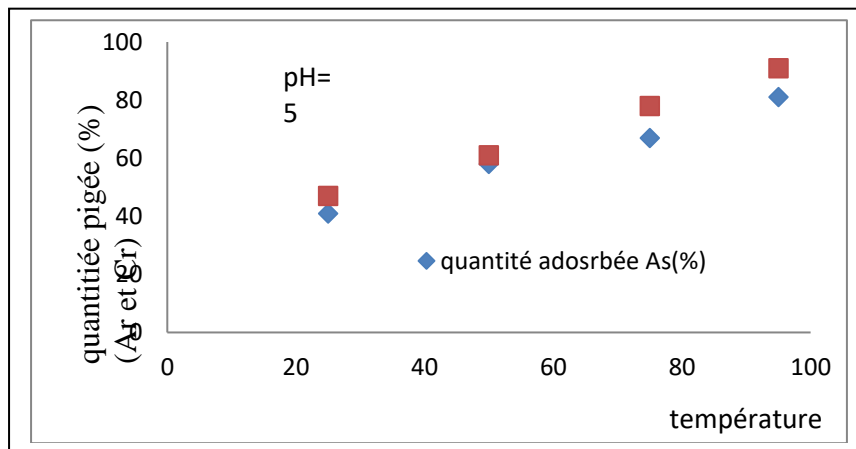
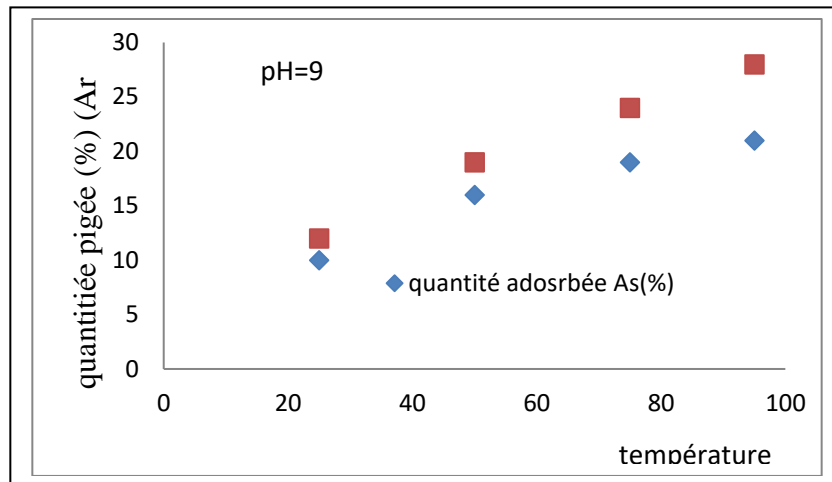
Pour tous les supports, en fixant le pH 9, le pH du milieu réactionnel ne varie pas ou peu ( $\pm 0,2$  unité de pH au maximum). Dans les conditions utilisées, les formes d'As (III) ou As (V) ainsi que le Cr (VI) et Cr (III) seront identiques. Donc la spéciation de As(III) et As(V) est connue, de même que la charge de surface des solides considérés. Pour notre étude le pH neutre reste de loin le meilleur milieu de travail pour piéger les polluants Ar et Cr. A ce pH les quantités piégées ne dépasse guère les 35% ceci peut être expliqué à l'empoisonnement des matériaux utilisés et le blocage rapide des pores et une saturation des surfaces internes et externes.

- milieu réactionnel acide

Dans ces conditions, le pH a été fixé à 3 et 5 et là on constate les taux de piégeage sont pour le pH moins acide sont très élevés et peuvent atteindre les 97 %. Les divers essais de piégeage des métaux lourds réalisés sur ces différents mésoporeux fonctionnalisés ont fourni les principaux résultats suivants :

- l'élimination d'As et de Cr est optimale pour un pH 6
- sans fixer le pH, les capacités de piégeage sont moins importantes fortes que lorsque le pH est neutre ou basique.

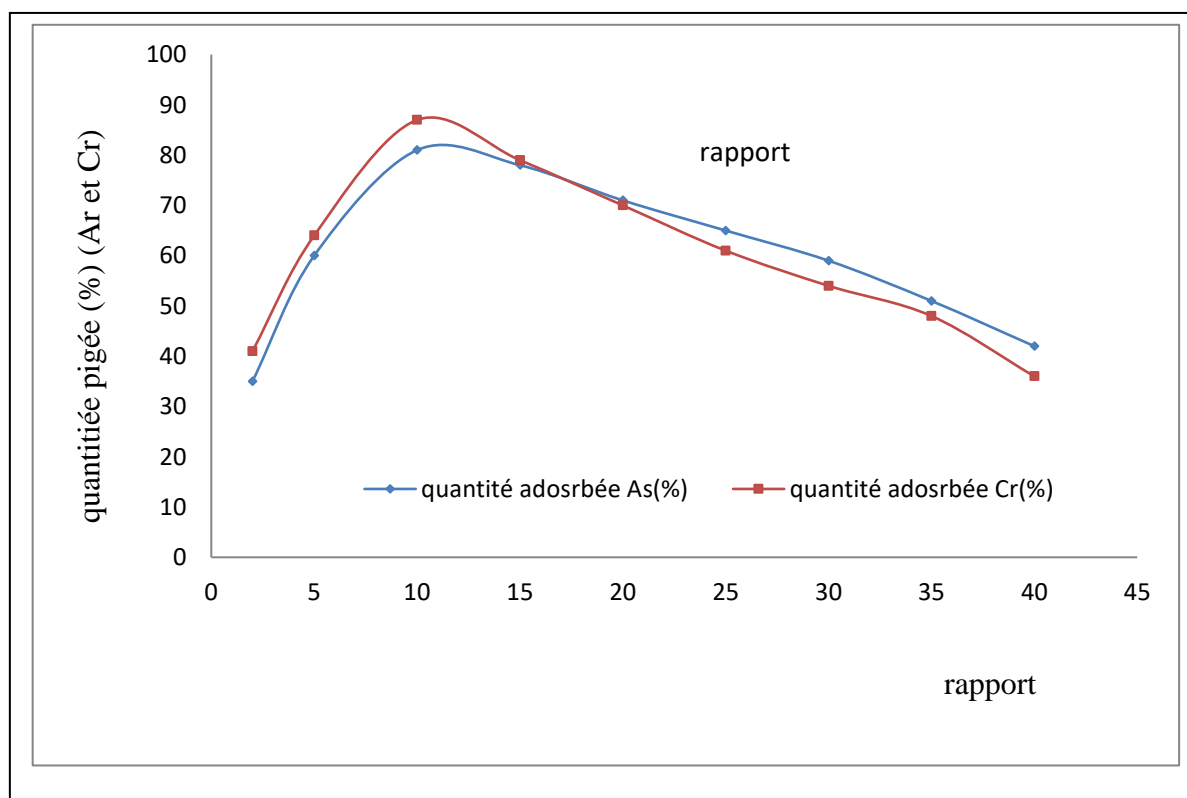
Comparativement à un piégeage réalisé en milieu réactionnel homogène, le milieu expérimenté dans ce travail est un milieu hétérogène utilisant des matériaux eux même possèdent une certaine acidité qui leur confèrent des propriétés importantes quant aux piégeages. Ainsi la condition optimale concernant le pH du milieu réactionnel est fixée à un pH faiblement acide (pH=5).



**Figure 5.9:** variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsecnic en fonction de la température

## 8.2. Influence du rapport matériaux/polluants

Pour mieux cerner le problème, il a été judicieux d'étudier l'influence du rapport quantité du matériau mesoporeux sur celle du polluant. Là aussi, les résultats semblent intéressants dans la mesure où on remarque que le maximum se situe vers un rapport de 10 (voir figure III-11). Ainsi notre matériau ne piège les polluants qu'à des quantités bien déterminées, ceci est vraisemblablement dû au fait que les MCM-41 ne sont pas des matériaux cristallisés mais le fait qu'ils soient semi organisés leur confèrent des propriétés assez particulières sur le plan application direct.



**Figure 5.10:** variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsenic en fonction du rapport matériaux/polluants

### 8.3. Effet de l'acidité des MCM-41 sur le taux de piégeage des polluants

L'échange ionique dans le but d'augmenter l'acidité et voir comment varie le piégeage des polluants en joue aussi un rôle important dans ce type de la réaction. Les résultats obtenus, à partir de l'étude du piégeage en fonction de l'acidité et de la distribution de sites acides dans les matériaux mésoporeux, montre que les pièges (matériaux fonctionnalisés) échangés soit avec du HCl ou NH<sub>4</sub>Cl possède des pouvoirs adsorbants différents selon le type de solution utilisée. Ainsi comme le montre la figure III-12, une certaine proportionnalité a été clairement établie entre l'acidité et les taux de piégeage et que ces deux facteurs varient d'une manière proportionnelle c'est-à-dire plus l'acidité augmente et plus le taux de piégeage est important. Nous pouvons dire que pour augmenter la performance de l'adsorbant il reste maintenant important d'augmenter son acidité et d'avoir une distribution uniforme des différents sites dans le piège.

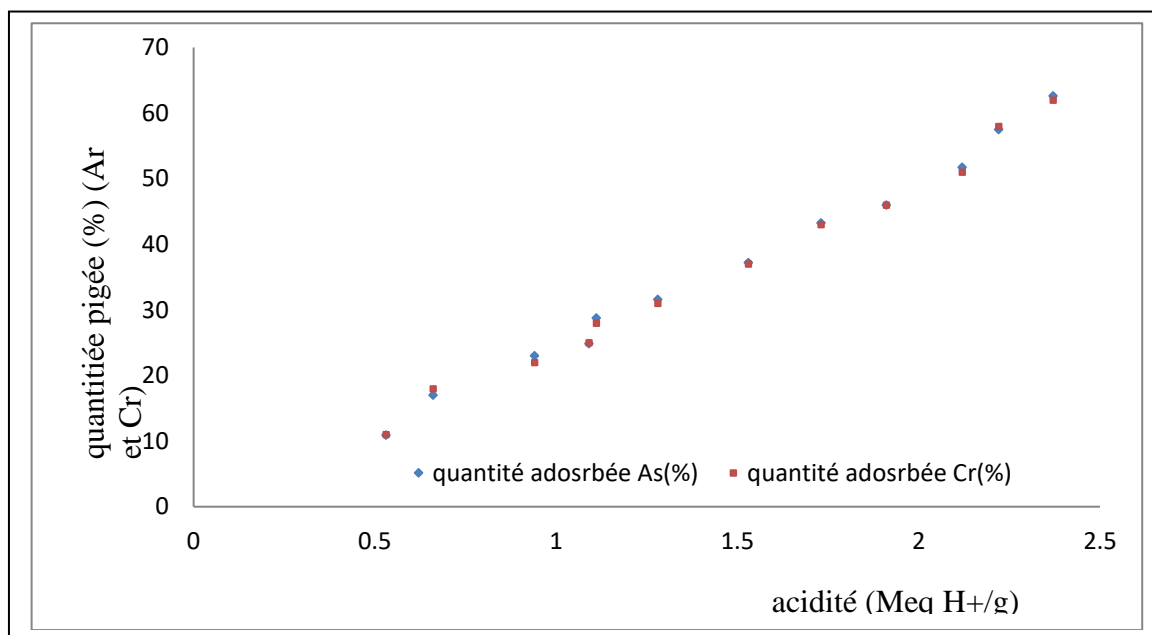
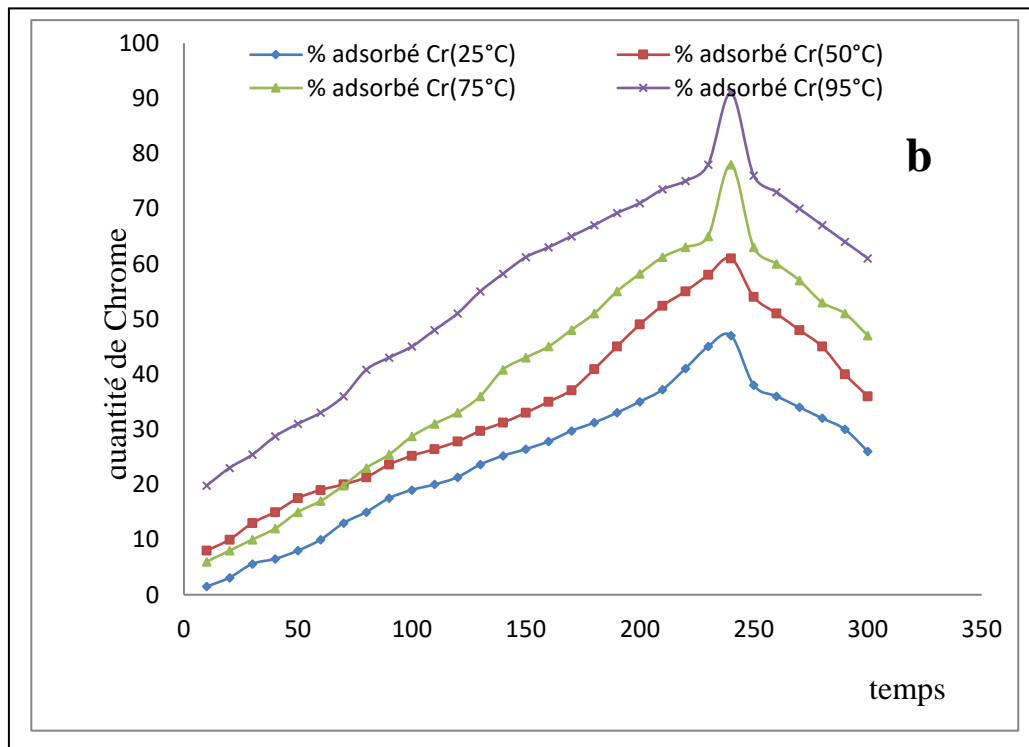
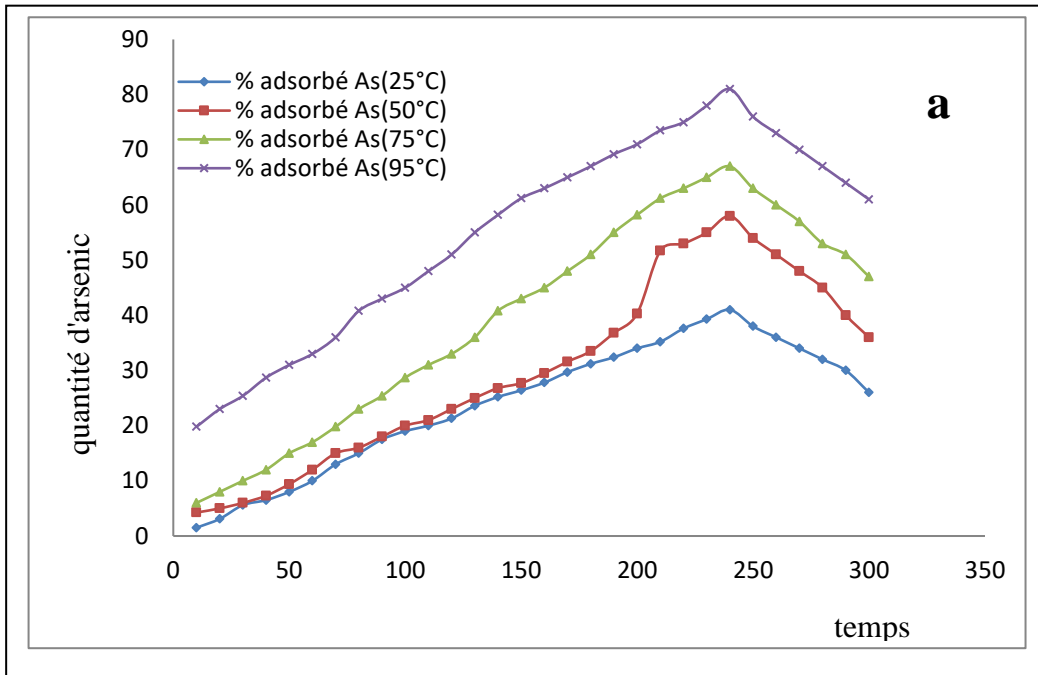


Figure 5.11 : variation des quantités adsorbées en fonction de l'acidité des MCM-41

## 8.4. Effet du temps de contact et de la température

Sur les figures III-12a et b, qui montrent l'évolution des quantités piégées en fonction simultanément du temps et de la température, on remarque que les taux les plus élevés correspondent à la température la plus élevée et un temps de 250 minutes (4h de réaction). Donc, au fur et à mesure que la température augmente et pour un maximum de 95°C le taux de piégeage de nos matériaux fonctionnalisés augmente aussi. Ceci peut être expliqué par l'effet positif qu'à la température sur l'ouverture de plus en plus des pores et la libération de la surface interne des MCM-41. Pour le temps le maximum noté se situe vers 4h de réaction, ce qui un peu en accord avec la théorie avancé pour tout les matériaux poreux car les pores et la surface interne se bloquent après un certain de temps de contact avec les solutions traitées. Les variations conjointes de la température et du temps de contact influent directement sur les taux de piégeage des polluants traités en solution et d'une façon proportionnelle.



**Figure 5-12a et b :** effet conjoint du temps de contact et de la température sur les taux de piégeage des polluants

## **CONCLUSION GENERALE**

Lors de ce travail, nous avons synthétisé les matériaux MCM-41 que nous avons fonctionnalisés en aluminant et en augmentant leurs forces d'acidités et leurs distributions de sites acides. La synthèse et la fonctionnalisation met en évidence leur importance comme adsorbants de polluants. Les autres facteurs (le taux de degré d'organisation, l'alcalinité ( $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ ), le taux de silice  $\text{SiO}_2$ , ainsi que la durée et la température de cristallisation influent énormément sur l'obtention de ces matériaux, dans la mesure où un système pauvre en aluminium et plus sodique favorise largement l'obtention des matériaux MCM-41. En effet:

L'acidité et l'adsorption sont étroitement liées, elles varient d'une façon proportionnelle. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'acidité des matériaux MCM-41 aluminés et échangés par les méthodes: Titrage potentiométrique, S.T.D. (désorption thermoprogrammée de l'ammoniac) et T.A.S. (titrage dans un solvant aprotique). Les résultats de cette étude révèlent l'existence de deux types de sites acides:  $\text{H}_3\text{O}^+$  (site de Brønsted) et le cation hydroxoaluminium  $\text{Al}(\text{OH})^{3-x}$ . Les sites acides de Brønsted sont générés par échange de la zéolithe avec des solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium. Les sites acides de Lewis sont générés par échange avec, uniquement, la solution de chlorure d'ammonium.

Les ions  $\text{Al}(\text{OH})^{3-x}$  proviennent de l'association des ions  $\text{OH}^-$  avec les aluminiums extraits de la charpente.

La présence des cations hydroxoaluminiums accroît l'acidité des zéolithes non pas par augmentation de leur nombre mais par variation de la charge de l'ion hydroxoaluminium.

L'application des matériaux Al-HMCM-41 dans les réactions de piégeage des métaux lourds et polluants Chrome et Arsenic a également fait l'objet de ce travail.

Ces opérations de piégeage ont été effectuées à différents pH du milieu réactionnel, à différentes températures ( $25^\circ\text{C}$ - $95^\circ\text{C}$ ), différents rapports matériaux/polluants, différents temps de contacts et différentes acidités. Cela nous a permis de mettre en évidence la performance de ces matériaux et leur rôle important dans le piégeage de polluants. Ainsi, il a été possible d'optimiser ces facteurs afin de piéger au maximum les polluants chrome et arsenic. Nous pouvons ainsi dire que la fonctionnalisation et l'échange des matériaux avec des cations de compensations judicieusement choisis augmente l'acidité des mésoporeux MCM-41, et par conséquent dopent leurs activités vis-à-vis du piégeage et l'élimination des métaux lourds.

## Références Bibliographiques

1. SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI J., ROUQUEROL J., SIEMIENWSKA T.; Pure Appl.Chem., 1985, **57**, 603.
2. OUASRI A., RHANDOUR A., DHAMELINCOURT M.C., DHAMELINCOURT P., MAZZAH A., Spectrochim. Acta. A., 2002, **58**, 2779.
3. OUBAHA M., ETIENNE P., CALAS S., SEMPERE R., J. M. NEDELEC J.M., Y. MOREAU Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, **351**, 2122.
4. PELLING R.J.M., LEVITZ P.E., Molecular Physics, 2002, **100**, 2049.
5. CORMA A; DAVIS M.E.; Chem. Phys. Chem., 2004, **5**, 304-313.
6. SCHMIDT W., SCHÜTH F., REICHERT H., UNGER K., ZIBROWIUS B., Zeolites, 1992, **12**, 2.
7. [MATHIEU Y.](#), [PAILLAUD J.L.](#), [CAULLET P.](#), [BATS N.](#), [SIMON L.](#), [WHITE M.](#), [U.S.Patent \(Zelano & Branigan, P.C. - Arlington, VA, US\) 502060000, B01J029/04.](#)
8. KHANHAN T.A., HRILJAC J.A., Inorg. Chim. Acta, 1999, **294**, 179.
9. HASNAOUI M.A., SIMON-MASSERON A., GRAMLICH V., PATARIN J. BENGUEDDACH A., Eur. J. Inorg. Chem., 2005, **3**, 536.
10. DEDECEK J., ZILOKOVA N., CEJKA J., Microporous and Mesoporous Materials, 2001, **44-45**, 259.
11. YUAN Z, ZHOU W, Chemical Physics Letters, 2001, **333**, 427.
12. LIU Y., KARKAMKAR A., PINNAVAIA T.J, chem. commun, 2001, 1822.
13. YANAGISAWA S., SHIMUZU T.H., KURODA K., KATO C., Bull.ChemSocJpn., 1990, **63**, 988
14. MATSUMOTO A., SASAKI T., NISHIMYA N., TSUTSUMI K., Langumir, 2001, **17(1)**, 47.
15. INAGAKI S., FUKUSHIMA Y., KURODA K., "Studies in Surface Sciences and Catalysis, Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, 1994", (J. Weitkamp et al., eds) Elsevier, 1994, **84A**, 125

16. CHEN L.Y., Ping Z., CHUAH G.K., S. JAENICKE S., SIMON G., *Microporous and Mesoporous Materials*,1999, **27**, 231.
17. PASQUA L., TESTA F., AILLO R., DI RENZO F., FAJULA F., *Microporous and Mesoporous Materials*,2001, **44-45**, 111.
18. VARTULI J.C., MALEK A., ROTH W.J., KRESGE C. T., McCULLEN S.B., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 691.
19. CESTEROS Y., HALLER G.L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **43**, 171.
20. CAI Q., LIN W-Y, XIAO F-S., PANG W-Q., CHEN X-H., ZOU B-S., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **32**, 1.
21. MOKAYA R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 119.
22. M. SELVARAJ M, K. LEE K., YOO K.S., LEE T.G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **81**, 343.
23. JARONIEC M., KRUK M., SHIN H-J., RYOO R., SAKAMOTO Y., TERASAKI O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **48**, 127.
24. MOKAYA R., *Journal of catalysis*, 2000, **193**, 103.
25. SCHIMDT R., AKPORIAYE D., STÖCKER M.ELLESTAD O.H., “*Studies in Surface Sciences and Catalysis, Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, 1994*”, (J. Weitkamp et al., eds) Elsevier, 1994, **84A**, 61
26. BECK J.S., VARTULI J.C., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SCHMIDT K.D., CHU T.W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., McCULLEN S.B., HIGGINS J.B., SCHLENKER J.L., *J.Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 10834.
27. CHEN.C.Y., LI H.X., DAVIS M.E., *Microporous Mater.*, 1993, **2**, 17
28. WLOCH J., ROSWADOWSKI M., LESANSKA M., ERDMANN K., *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **191**, 368.
29. MONNIER A., SCHÜTH F., HUO Q., KUMAR D., MARGOLESE D., MAXWELL R.S., STUCKY G.D., KRISHNAMURTY M., PETROFF P., FIROUZI A., JANICKE.M., CHMELKA B.F. , *Science*, 1993, **261**, 1299
30. ZHAO X.S., LU G.Q., HU X, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41** 37.
31. STEEL A., CARR S.W., ANDERSON M.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1571
32. FYFE C.A., FU.G.Y., *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, **117**, 9709
33. GALARNEAU A., BARODAWALLA A., PINNAVAI T.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1661

34. GALARNEAU A., DESPLANTIER D., DUTARTRE R., DI-RENZO F., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**,297.
35. COUSTEL N., DI-RENZO F., FAJULA F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 967
36. ALVES M., PASTORE H.O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47**, 397.
37. LEE C.W., AHN D.H., WONG B., HWANG J.S., PARK S.E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 587.
38. HILLHOUSE H.W., VAN EGMOND G.W., TSAPATSI M., HANSON J.C., LAREZE J.C., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 639
39. SCHIMDT R., STÖCKER M., HANSEN.E.W., AKPORIAE D., ELLESTAD O.H., *Microporous Mater.*, 1995, **3**, 443
40. ROSWADOWSKI M., LEZANSKA M, WLOCH J., ERDMANN K., GOLEMBIEWESKI R., KORNIATOWSKI J., *Langmuir* 2001, **17**, 2112.
41. BONELLI B, RIBIERO M.F., ANTUNES A.P., VALANGE S, GABELICA Z., GARRONE E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **54**, 305.
42. DEVASSY B.M., HALLIGUDI S.B., *Journal of Catalysis*, 2005, **236**, 313.
43. AGUADO J., SERRANO D.P., ROMERO M ;D., ESCOLA J.M, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1996, 725
44. PENA M.L., DEJOZ A., FORNES V., REYA F., VAZQUEZ M.I., J.M. LOPEZ-NIETO J.M., *Applied Catalysis A: General*, 2001, **209**,155.
45. BLASCO T., CORMA A., NAVARRO M.T., PARIENTE J.P., *J. Catal.*, 1995, **156**, 65
46. MASHMEYER T., REY F. , SAKAR G., THOMAS J.M., *Nature*, 1995, **378**, 159
47. YIN. D., LI.W., YANG W., XIANG H., SUN Y., ZHONG B., PENG S., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47**, 15.
48. CORMA A., MARTINEZ A., MARTINEZ SORIA V., MONTON J.B., *J. Catal.*, 1995, **153**, 25
49. LEON R., MARGOLESE D., STUCKY G.D., PETROFF P.M., *Phys.Rev.B-Condensed Mater*, 1995, **52**, R2285
50. BESSON M., BONNET M.C., GALLEZOT P., TKATCHENKO I., TUEL A., *Catal. Today*, 1999, **51**, 547.
51. MATSUMOTO A., SASAKI T., NISHIMIYA N., TSUTUMI K., *Colloids and Surfaces*, 2002, **A203(18)**, 185.
52. EYPERT-BLAISON C., VILLIERAS F., MICHOT L.J., PELLETIER M., HUMBERT B., GHANBAJA J., YVON J. 2002, *Clay Min.*, 2002, **37**, 531.

53. INAGAKI S., FUKUSHIMA Y., KURODA K., J.Chem.Soc., Chem.Commn., 1993, 680
54. VARTULI J.C., KRESGE C.T., LEONOWICZ M.E., CHU A.S., McCULLEN S.B., JHONSON.I.D., SHEPPARD E.W., Chem. Mater., 1994, **6**, 2070
55. VARTULI J.C., KRESGE C.T., ROTH W.J., McCULLEN S.B., BECK J.S, SCHMITT K.D., LEONOWICZ M.E., LUTTNER J.D., SHEPPARD E.W., Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 1995, **40**, 21
56. ZHANG J., LUZUZ Z., GOLDFARB D, J. Phys. Chem., 1997, **101**, 7087.
57. TEXIER S., BERHAULT G., PÉROT G., HARLÉ V., DIEHL F., Journal of Catalysi, 2004, **223**, 404.
58. MEY D., BRUNET S., PEROT G., DIEHL F., Division of Fuel Chemistry, 2003, **48(1)**, 44.
59. YADA M., MACHIDA M., KIJIMA T., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 769
60. TANEV P.T., PINNAVAI T.J, Science, 1995, **267**, 865
61. CHUAH G.K., HU X., ZHAN P, JAENICKE S., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, **181**, 25.
62. SINHA A.K., SEELAN S., AKITA A., TSUBOTA S., HARUTA M., Applied Catalysis A: General, 2003, **240**, 243.
63. HAGEN A., SCHELER K., ROESSENER F Microporous and Mesoporous Mater., 2002, **51**, 23.
64. CHAUDHARI K., DAS T.K., CHANDWALKAR A.J., SIVASANKER S., Journal of Catalysis, 1999, **186**, 81.
65. CARATI A, FERRARIS G., GUIDOTTI M., MORETTI G, PSARO R, RIZZO C., Catalysis Today, 2003, **77**, 315.
66. BARTON T.J., BULL L.M., KLEMPERER W.G., LOY D.A., McENANEY B., MISONO M., MONSON P.A., PEZ G., SHERER G.W., VARTULLI J.C., YAGHI O.M., Chem. Mater. 1999, **11**, 2633.
67. XIA Y, MOKAYA R., Microporous and Mesoporous Materials, 2004, **68**, 1.
68. XUEA P., LU G., GUO Y., WANG Y-L, GUO Y, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2004, **30**, 75.
69. LAHA S.C., MUKHERJEE P., SAINKAR S.R., KUMARumar R., Journal of Catalysis, 2002, **207**, 213.
70. SELVARAJ M., SINHA P.K., LEE K., AHN I, PANDURANGAN A., LEE T.G., Microporous and Mesoporous Materials, 2005, **78**, 149.

71. Yu J., SHI J-L., WANGang L-Z., RUAN M-L., YAN D-S., *Ceramics International*, 2000, **26**, 359.
72. LUO T., LU G.Z., GUO Y.L., WANG Y.S., *Catalysis Communications*, 2002, **3**, 129.
73. CORMA, A., *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373.
74. GALARNEAU A., BARODAWALLA A., PINNAVAI T.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1661
75. ALVES M., PASTORE H.O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47**, 397.
76. LEE C.W., AHN D.H., WONG B., HWANG J.S., PARK S.E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 587.
77. HILLHOUSE H.W., VAN EGMOND G.W., TSAPATSIS M., HANSON J.C., LAREZE J.C., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 639
78. ZHAO X.S., LU G.Q., HU X, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41** 37.
79. ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K.S.W., "Adsorption from the gas phase In: Handbook of porous solids, ed. by F. Schüth, J. Weitkamp and K.S.W. Sing, Wiley-VCH, 2002, pp 236-275
80. J.P. Coulomb, N. Floquet, Y. Grillet, P.L. Llewellyn, R. Kahn, G. Andre, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 128 (2000) 235
81. LUO T., LU G.Z., GUO Y.L., WANG Y.S., *Catalysis Communications*, 2002, **3**, 129.
82. CORMA A., *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373.
83. BARRET E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373
84. HORVARTH G., KAWAZOE K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1983, **16**, 470
85. DE BOER J.H., « The structure and Properties of Porous Materials » (Everett D.H. et coll.eds), Butterworths, Londres, 1958, 68
86. MOISE J.C., BELLAT J.P., METIHIVIER A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **43**, 91-101
87. CHEN L.Y., Ping Z., CHUAH G.K., S. JAENICKE S., SIMON G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **27**, 231
88. G.T.Kerr, *journal of catalysis* 15 , 1200(1969).....62
89. Id. *journal of chem* ,72 ,2594(1968)
90. P.Gallezot ,R.Beaumont, et D.Barthomeuf *J.Phy.Chem* 78,1550,(1974)
91. P.A.Jacobs, B.K.G.Theng, et J.B.Uytterhoven *J,Cata* 26, 191(1972)
92. J.A.Rabo ,P.E.Pickert, D.N.Stamires et J.E.Boyle *Actes 2nd inter cong cata. Paris edition technip* 2, 2055(1961)

93. J.B.UYTTERHOVEN , L.G. Christner, et W.K.Hall. J.Phys.Chem 69 , 2117(1965)
94. J.W.Ward , J.Catalysis 9,225(1967)
95. J.J.Fripiat , et M.M.Lambert-Helsen ,Adv.Chem .Serv 121 , 518(1973)
96. J.B.Uytterhoven , R.Schoonheydt , B.V.Liengme etW.K.Hall J.Catlysis 13,425(1969)
97. L.G. Christner , B.V.Liengme , et W.K.Hall. Trans.Faraday.Soc 64 ,1679(1968)
98. J.W.Ward. J.Catalysis 10 , 34(1968)
99. J.A.Rabo , J.A.Schomaker , V.Pickert , Proc.Inter.Cong.Catalysis 3rd , Amsterdam 2  
1264(1964)
100. D.W.Breck, C.R.Castor , R.M.Milton U.S.Patent 3,013,990(1961)
101. For review see: G.T.KERR ,Adv.Chem.Serv 121,219,(1973)
102. A.Brelanski, et J.Datka ,J.Catalysis 37,383(1975) et 32,183(1974)
103. P.A.Jacobs, "Carboniogenic activity of zéolihes" , Elsevier, Ams(1972)/R.Rindham et  
A.Stockwell, J.Cat(special report)C.S.L(1977) Chap 3
104. J.W.Ward ,Adv.Chem.Serv 101,380(1970)
105. P.A.Jacobs,J.B.Uytterhoven, J.C.S.Faraday I,69,373(1973)
106. J.W.Ward, et R.C.Hansford , journal of catalysis 13,364(1969)
107. R.Schoonheydt, J.B.Uytterhoven , journal of catalysis 19,55(1970)
108. J.W.Ward , J.Phys.Chem 72,4211(1968)
109. W.Oehme , D.Freude , et H.Shmiedel Z.Phys.Chem(Leipzig) 255,566(1974)
110. J.W.Ward , J.Catalysis 17,355(1970)
111. P.A.Jacobs, "Carboniogenic activity of zéolihes" , Elsevier, Ams(1970) p59
112. W.K.Hall , et coll "CATALYSIS" Jr.Eds.Plenum press ,London et N.Y (1973) p134
113. G.H.Kühl , J.Catalysis 29,270(1973)
114. Ruby Cid , Gina Pechi , Bol.Soc.Quim, vol 28 N°5 29-37(1983)
115. K.Tanabe "Solid acids and basis" , Kodanska (Tokyo) Academic press N.Y et London
116. L.Forni , Catalysis Rev 8 , 65(1973)
117. M.Frenkel , Anal.Chem , 47,598(1975)
118. Y.Okamoto , T.Maneka , S.Teranishi, Bull.Chem.Soc.Japan ,43 ,3353(1970)
119. L.Moscow , et M.Lakeman , journal of catalysis , 16,173(1970)
120. L.Moscow , ,Adv.Chem.Serv 102,250(1971)
121. J.Bandiera , Y.Bentaarit , et C.Naccache. Bull.Soc.Chim.Fran , 3419(1969)
122. S.S.Khvoshcher , et S.P.Zhdanov. Kin.Kata, 12,959(1971)
123. J.A.Rabo ,et L.Poutsma , Adv.Chem.Serv. 102, 284(1971)

124. P.A.Jacobs , B.K.G.Theng , et J.B.Uytterhoven , J.Catalysis 26,191(1972)
125. A.Bielanski , et J.Datka , Bull.Acad.Polo.Scie, 22,341(1974)
126. T.R.Hughes , et H.M.White, J.Phy.Chem ,71,2192(1967)
127. T.R.Brueva, A.L.Khyachko-Gurvich, et A.M.Rubinhstein, Izv.Akad.Naunk.SSSR,Serv.Khim , 2807(1972)
128. Y.Kageyama , T.Yotsuyanagi , et K.Aomura. J.Catalysis, 36,1(1975)
129. V.I.Lygin , Adv.Chem.Serv , 102 ,86(1971)
130. J.C.Vedrine , Abou-Kais , J.Massadur , et G.Dalmaï-imlek. J.Catalysis, 29,120(1973)
131. Id.J.C.S.Faraday I , 70,1039(1974)
132. Y.Okamoto , T.Imanaka , et S.Teranishi Bull.Chem.Soc.Japan ,43 ,3353(1970)
133. P.A.Jacobs, et C.F.heylen. J.Catalysis, 34,267(1974)
134. B.V.Romanovski , K.V.Topchiera , L.V.Stolyarova , et A.M.Alekseev. Kin Katal, 12, 890(1971)
135. P.A.Jacobs, H.E.Leeman , et J.B.Uytterhoven , J.Catalysis,33,17(1974)
136. L.I.Piguzova. Kin.Kat, 8,691(1967)
137. H.Matsumoto ,H.Futami , F.Kato , et Y.Morita. Bull.Chem.Soc.Japan ,44,3170 (1971)
138. (*Anred DITS*) : **Agence Nationale pour le Récupération et l'Élimination des Déchets**. *Les déchets des industries du traitement de surface*. 1988
139. (*EPA*) : "Control and treatment technology for the metal finishing industry, Ion exchange", Summary report, *EPA 625/8-81-007*, june 1981, 46p.
140. (*Lewatit 71*) : **Dr Ch. Oehme**, "*Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie*", Ed "Oberfläche-Surface", Lewatit, n°6, 1971, 18p.
141. (*Lewatit 92*) : "Échangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie", Ed Bayer, Lewatit, n°10, 1992, 20p.
142. **T. V. ARDEN, F. de DARDEL**, *Opérations Chimiques Unitaires, Echanges d'ions*, Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur, ref. J 2 860, J 2861, J 2 862, J 2 +865
143. GERARD E., G. ECHEVARRIA, T. STERCKEMAN, J.L. MOREL, 2000. Cadmium availability to three plant species varying in cadmium accumulation pattern. *Journal of Environmental Quality*, 29 : 1117-1123.
144. REEVES R., C. SCHWARTZ, J.L. MOREL, J. EDMONDSON, 2001. Distribution and metal-accumulating behaviour of *Thlaspi caerulescens* and associated metallophytes in France. *International Journal of Phytoremediation*, 3 :145-172.

145. SCHWARTZ C., J.L. MOREL, S. SAUMIER, S.N. WHITING, A.J.M. BAKER, 1999. Root architecture of the zinc-hyperaccumulator plant *Thlaspi caerulescens* as affected by metal origin, content and localization in soil. *Plant and Soil*, 208 : 103-115.
146. SCHWARTZ C., E. GÉRARD, K. PERRONNET, J.L. MOREL, 2001. Measurement of *in situ* phytoextraction of zinc by spontaneous metallophytes growing on a former smelter site. *The Science of the Total Environment*, 279, 215-221.
147. SCHWARTZ C., G. ECHEVARRIA, J.L. MOREL, 2003. Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, 249 : 27-35.
148. HAMOUDI S., Do T-O, KALIAGUINE S., Stud. Surf. Sci. Catal., 2003, **146**, 15.
149. INAGAKI S., FUKUSHIMA Y., KURODA K., “Studies in Surface Sciences and Catalysis, Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, 1994”, (J.Weitkamp et al., eds) Elsevier, 1994, **84A**, 125
150. Li D. F., Han Y., Song H. W., Zhao L., Xu X. Z., Di Y., Xiao F. S., *Chem-Eur. J.*, 2004, **10(23)**, 5911-5922.
151. YANAGISAWA S., SHIMUZU T.H., KURODA K., KATO C., Bull.ChemSocJpn., 1990, **63**, 988
152. BONELLI B, RIBIERO M.F., ANTUNES A.P., VALANGE S., GABELICA Z., GARONNE E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **54**, 305.
153. BADAMALI S.K, A. SAKHTHIVEL A., SELVAM P., *Catal. Today*, 2000, **63**, 291.
154. YUAN Z., ZHOU W., *Chemical Physics Letters*, 2001, **333**, 427.
155. EDLER K.J., WHITE J.W., *J.Chem.Soc., Chem., Commun.*, 1995, 155
156. H.P. Lin, C.Y. Mou, S.B. Liu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 103.
157. GLYDE H.R., PLANTEYIN O., FAK B., CODDENS G., DANIELSON P.S., SCHOBER H.; *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, (2000), 2646.
158. GRÜN M., UNGER K., MTSUMOTO A., TSUTSUMI K., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **27(2)**, 207-216.
159. DAVEY, T. W.; WARR G. G.; ASAKAWA, T., *Langmuir*, 2003, **19**, 5266.
160. FUKUOKA A., HIGASHIMOTO N., SAKAMATO Y., INAGAKI S., FUKUSHIMA Y., ICHIKAWA M., *Topics in Catalysis*, 2002, **18(1-2)**, 73.
161. MARLER B., OBERHAGEMANN U., VORTMANN S., GIES H., *Microporous Mater.*, 1996, **6**, 375

162. ROUQUEROL F., ROUQUEROL J, SING K.S.W., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, 1999.
163. RAVIJOVITCH P.I., NEIMARK A.V., Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, **187–188**, 11.
164. SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI J., ROUQUEROL J.; SIEMIENWSKA T.; Pure Appl.Chem., 1985, **57**, 603
165. GURVITCH L., J. Phys. Chem. Soc. Russ., 1915, **47**, 805
166. HUGI-CLEARY D., STOECKLY F., Carbon, 2000, **38**, 1309
167. LE PAPE H., SOLANO-SERENA F., CONTINI P., DEVILERS C., MEFTAH A., LEPRAT P., Carbon, 2002, **40**, 2947.
168. BARRET E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.H., J. Am. Chem. Soc.,1951, **73**, 373
169. LLEWELLYN P.L., GRILLET Y., PATARIN J., FAUST A.C., Microporous Mater., 1993, **1**, 247
170. BIZ S., WHITE M.G, Microporous and Mesoporous Materials, 2000, **40**, 159.
171. VELU S., WANG L., OKASAKI M., SUZUKI K., TOMURA S., Microporous and Mesoporous Materials, 2002, **54**, 113.
172. WLOCH J., ROSWADOWSKI M., LESANSKA M., ERDMANN K., Appl. Surf. Sci. 2002, **191**, 368.
173. PRADAHN B.K., HARUTYUNYAN A.R., STOJKOVIC D., GROSSMAN J.C., ZHANG P., COLE M.W., CRESPI V., GOTO H., FUJIWARA J., EKLUND P.C., J. Mater. Res., 2002, **17**, 2209.
174. RYOO R., KIM J.M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 711
175. ZHAO X.S., LU G.Q.M., Microporous and Mesoporous Materials, 2001, **44-45**, 185.
176. LINDLAR B., KOGELBAUER A., PRINS R., Microporous and Mesoporous Materials, 2000, **38**, 167.
177. SALMAS C.E., STATHOPOULOS V.N., POMONIS P.J., RAHIALA H., ROSENHOLM J.B., ANDROUTSOPOULOS G.P., Applied Catalysis A: General, 2001, **216**, 23.

