

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**  
**Département de Chimie**  
**Filière : Chimie**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie  
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**Etude de quelque paramètre d'échange cd et pb sur les  
de polluants Cd et Pb sur les mésoporeux avec MCM.41**

Etudiant(e) : BENDOUKHA AMINA

Encadrant (e) : Mr. BELHAKEM AHMED

### Résumer

Les zéolithes sont des matériaux très intéressants sur le plan structural et textural. Ils présentent une surface spécifique importante et des ouvertures de pores assez larges pour pouvoir les utiliser en adsorption et catalyse. Ce sont toutes les raisons qui nous amené à les choisir comme adsorbants pour les polluants cadmiums et plomb. Comme on va le voir les résultats obtenus sont probants et poussent à des investigations plus profonds pour pouvoir étudier plus de paramètres.

### الملخص

Zeolithes هي مواد مثيرة جدا للاهتمام من الناحية الهيكلية و الملمس. لديهم مساحة كبيرة وفتحات مسام كبيرة بما يكفي لاستخدامها في الامتصاص الكيميائي والتحفيز. هذه هي جميع الأسباب التي أدت بنا إلى اختيارهم كمتزات للكاديوم والملوثات الرصاص. كما سنرى أن النتائج التي تم الحصول عليها مقنعة وندفع لإجراء تحقيقات أكثر عمقاً لدراسة المزيد من المعايير.

# SOMMAIRE

---

Remerciement.....	i
Dédicace .....	ii
Sommaire .....	iii
listes des figures .....	iv
Liste des tableaux .....	v
Résumé .....	vi
<b>CHAPITRE I : étude bibliographique</b>	
I. Les zéolithes :.....	1
I.1. Introduction :.....	1
I.2. Historique :.....	2
I.3. Présentation des zéolithes :.....	3
I.3.1. Composition chimique :.....	3
I.3.2. Structure :.....	3
I.4. Nomenclature et classification :.....	4
I.4.1. Nomenclature :.....	4
I.4.2. Classification :.....	5
I.5. Type de zéolites :.....	7
I.5.1. Zéolites naturelles :.....	7
I.5.2. Zéolites synthétiques :.....	8
I.6. Propriétés et applications des zéolithes :.....	9
I.7. Synthèse des zéolithes :.....	12
I.7.1. Principe :.....	12
I.7.2. Mécanismes de formation :.....	13
II. Solides mésoporeux .....	16
II.1. Qu'est ce qu'un mésopore?.....	16
II.2. Généralités sur les solides poreux.....	17
II.3. Les solides en couches à piliers .....	18

# SOMMAIRE

---

II.4. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges .....	19
II.4.1. La famille M41S .....	19
II.4.2. La phase MCM-41 .....	20
II.4.2.1. Description de structure .....	20
II.4.2.2. Méthodes et mécanismes de synthèse de la silice MCM-41 .....	20
II.4.2.2.1 Principes de la synthèse.....	20
II.4.2.2.2. L'agent précurseur .....	21
II.4.2.2.3. Proposition de mécanisme par Beck et al.....	22
II.4.2.2.4. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes.....	24
II.4.2.2.4.1. La nature des réactifs et la composition du mélange.....	25
II.4.2.2.4.2. L'influence du pH (le rôle du minéralisateur).....	26
II.4.2.2.4.3. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	27
II.4.2.2.4.4. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes.....	27
II.4.2.2.4.5. La durée de synthèse.....	28
II.4.2.3. Caractérisation.....	29
II.4.2.3.1. Diffraction des rayons X .....	29
II.4.2.3.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> (BET).....	30
II.4.2.3.2.1. Echantillon MCM-41b .....	31
II.4.2.3.2.2. Echantillon MCM-41r .....	32
II.4.2.3.3. Microscopie électronique à balayage .....	34
II.4.2.4. Application de la zéolite MCM-41.....	35

## Chapitre III : adsorption des polluants

III. L'ECHANGE IONIQUE DANS LES ZEOLITHES : .....	37
III.1. Échange ionique par voie aqueuse : .....	37
III.1.1 Généralité : .....	37

# SOMMAIRE

---

III.1.2. L'échange ionique dans les zéolithes : .....	38
III.1.3. Aspect thermodynamique de l'échange ionique:.....	41
III.1.3.2. Isotherme de l'échange cationique .....	41
III.1.4. Aspect cinétique de l'échange cationique.....	44
III.1.4.1. aspect théorique.....	44
III.1.4.2. Les étapes de la cinétique d'échange.....	45
III.2. Echange ionique par voie sèche : .....	46
<b>Chapitre IV : partie expérimentale</b>	
INTRODUCTION (plomb et Cadmium).....	49
LES MÉTAUX LOURDS DANS LES DÉCHETS.....	49
1. La présence de métaux lourds dans les déchets.....	49
a) Les déchets industriels.....	49
b) Les déchets ménagers.....	50
2. Le traitement des métaux lourds dans les déchets.....	51
a) L'incinération.....	51
b) La thermolyse.....	54
c) Difficultés des traitements thermiques.....	55
Le plomb.....	58
Le cadmium.....	59
Piégeage des métaux Plomb et Cadmium Par des MCM-41 fonctionnalisés.....	60
IV. Caractérisation.....	60
IV. 1. Diffraction des rayons X : .....	60
IV.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> (BET) : .....	61
IV.2.2. Echantillon MCM-41 : .....	62
IV.3. Microscopie électronique à balayage : .....	64
A Epuraton des polluants en bout de chaîne.....	64
IV.4 METHODES DE DOSAGE.....	65
IV.4.1. préparation des solution de pb et de cd.....	65

## SOMMAIRE

---

IV.4.2. description des essais d'adsorption .....	65
IV.6.EFFET DU TEMPS.....	66
IV.7.EFFET DE LA DOSE DE La MCM-41.....	67
IV.5.EFFET DU pH.....	68
Conclusion .....	72

## Référence bibliographiques

---

### Référence bibliographiques

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

## Référence bibliographiques

---

Jansen J.C. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 571-630 (1991)

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

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

[18] : Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244 (1953)

[19] : Lok B.M., Cannan T.R., Messina C.A., *Zeolites*, 3, 282-291 (1983)

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

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

[22] : P. Caullet, J-L. Guth, Thèse d'état Université de Haute-Alsace, Mulhouse F68, 1983.

[23] : S-L. Burkett, M-E. Davis, *J. Chem. Phys*, 98, 4647, 1995.

[24] : A. Corma et M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures, *ChemPhysChem*, 2004, 5, 304-313.

[25] : J. Bronic, B. Subotic, I. Smit et L-A. Despotovic, Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, 37, 107-114.

[26] : H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1984, 18, 107-123.

[27]: L. Gora, R-W. Thompson, Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems, *Zeolites*, 1995, 15, 526-534.

## Référence bibliographiques

---

- [28]: R-D. Edelman, D-V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R-W. Thompson, Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses, *Zeolites* 1989, 9, 496-502.
- [29] :McCusker, L. B.; Liebau, F. et Engelhardt, G. "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)." *Pure and Applied Chemistry* 2001, 73, 381-394.
- [30] : Chiola, V.; Ritsko, J. E. et Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." *United States Patent Office 3556725*, 1971.
- [31] : Corma, A. "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical Reviews* 1997, 97, 2373-2419.
- [32] : Sayari, A. et Hamoudi, S. "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials." *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.
- [33] : Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. et Sheppard, E. W. "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications." *Chemistry of Materials* 1994, 6,2317-2326.
- [34] : J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T-W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard; S. B. McCullen; J. B. Higgins; and J. L. Schlenkert (1992). "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates". *American Chemical Society* 114 (114): 10834–10843.
- [35] : JABLONSKI A.L., CASTRO A.A., O. SCELZA A., S. R. DE MIGUEL, *Appl. Catal., A: General*, 1999, 183, 189.
- [36] : WEYTEN H, LUYTEN J., KEIZER K., WILLEMS L., LEYSSEN R., *Catal. Today*, 2000, 56, 3.
- [37]: GAGOSZ F., MOUTRILLE C., ZARD Z., *Org. Lett.* 2002, 4, 2707.
- [38]: GENNET D, ZARD S.Z, ZHANG H, *Chem. Commun.* 2003, 1870.
- [39] : THOMPSON D., *Gold Bulletin*, 1998, 31, 111.
- [40]: MOKAYA R., JONES W., MORENO S., PONCELET G., *Catal. Lett.* , 1997, 49, 87

## Référence bibliographiques

---

- [41]: X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (7) (1996) 2075–2090.
- [42]: G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patanin. Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* 102, 4093, (2002).
- [43] : J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 56, (1999).
- [44] : X.S. Zhao, G.Q.M. Lu, G.J. Miller. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2075(1996).
- [45] : Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B. et Schlenkert, J. L. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10834-10843.
- [46] : Lawrence, M. J. "Surfactant systems: their use in drug delivery." *Chemical Society Reviews* 1994, 23, 417-424.
- [47]: Myers, D. dans *Surfactant Science and Technology*; VCH, New York, 1992.
- [48]: Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 27-34.
- [49]: Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B. et Schlenkert, J. L. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10834-10843.
- [50]: Chen, C.-Y.; Li, H.-X. et Davis, M. E. "Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41." *Microporous Materials* 1993, 2, 17-26.
- [51]: Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J. et Schramm, S. E. "Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves." *Chemistry of Materials* 1994, 6, 1816-1821.
- [52]: Malik, A.-S.; Dabbs, D. M.; Aksay, I. A. et Katz, H. E. "Disordered mesoporous silicates formed by templation of a liquid crystal (L3)." *Materials Research Society: Symposium Proceedings* 2001, 658, GG7.5.1-GG7.5.5.
- [53]: Khushalani, D.; Kuperman, A.; Coombs, N. et Ozin, G. A. "Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas." *Chemistry of Materials* 1996, 8, 2188-2193.

## Référence bibliographiques

---

- [54]: HAMILTON K., COKER E. N., SACCO A., DIXON A. G. JR., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1993, 13, 643.
- [55]: ANTONIC T., SUBOTIC B., KAUCIC V., THOMPSON R. W., “*Porous materials in environmentally friendly process*”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J. B., Karge H. G., Elsevier, Amsterdam, 1999, 125, 13.
- [56] : SCHMIDT W., “*Handbook of porous solids*”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.
- [57]: FLANINGEN E. M., PATTON R. L., *U. S. Patent 4,073,865*, (1978).
- [58] : R. Szostak, “*Molecular sieves*”, second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
- [59]: P. Caulett, J. Hazm, J-L. Guth, J-F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites*, 1992, 12, 240.
- [60]: S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, E. Teller. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723, (1940).
- [61]: IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* 87, 603, (1957).
- [62]: C.G. Sonwane, S.K. Bhatia. Structural Characterization of MCM-41 over a Wide Range of Length Scales. *Langmuir* 15, 2809, (1999).
- [63]: U. Ciesla, F. Schüth. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous/Mesoporous Mater.* 27, 131, (1999).
- [64]: J-R. BENSON, D-J. WOO, « *Polymeric Columns for liquid chromatography* », in *Journ. of Chromatogr. Sci.*, vol. XXII, , Preston Publications, Niles (Ill.), sept. 1984 pp. 386-399.
- [65]: B-A. BOLTO, L. PAWLOWSKI, *Wastwater Treatment by Ion Exchange*, E. & F. N. Spon, Londres, 1988.
- [66]: GT. Kerr, *La science* n° 143 , Sept 1989, 48-53
- [67]: W. Schmidt, “*Handbook of porous solids*”, Ed. F. Schüth, K-S-W. Sing, J. Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.
- [68]: H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside/Surfact. Det.*, 1996, 33, 385.

## Référence bibliographiques

---

- [69]: A. Dyer, "*An introduction to zeolite molecular sieves*", John Wiley & Sons Ltd, Bath Press, Bath, 1988.
- [70]: R. LE Dred, « les surfaces des solides Minéraux » Soc. Fr. Miner Crist, 1982, 297.
- [71]: M. Barrer, A. Gkanellopoulos, J. Chem. Soc, 5A, 1970, 775.
- [72]: D-W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, 1974, 771.
- [73]: D. Drummond, J. phy, Chem, 1983, 87, 1967.
- [74] : B. Coughlan, W-M. Carol, W-A-Me. Cann, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1977, I.73, 1612.
- [75]: A. Gray, J-T. Cobb, J. Catal.J. 36, 1975, 125.
- [76]: E. Freud, C. Marcill Y, Revue de l'institut Français du période Mars-Avril, 1972
- [77] : E. Hopkins, H. W. LEVI, NaturW. 53500, 1966.
- [78]: E. Hopkins. H. W. LEVI, NaturFORSCHn, 1968, 23, 813.
- [79]: Deluzarche, J-P. Hindermann, R. Kleffer, J. Chem. Res. S. 72, M. 1981, 934.
- [80]: A. Bengueddach, Thèse 3ème cycle, Oran, Algérie, 1978.
- [81]: Wenzel, Angew. Chem., B20, 1948, 225.
- [82]: G. Sugier, E. Freund, U. S. Patent 4 122, 110 I. F. P. 1978.
- [83]: L. Ouldkadour, Thèse de 3ème cycle, Oran, Algérie 1978.
- [84] : G-E. Boyd, A-W. Adams, L- S. Myers, JACS, 1947, 69, 2836.
- [85]: N. Sebbar, A Bengueddach, 4ème journée de catalyse, Oran, Novembre, 1994.
- [86] : J-F. O'CONNOR, R-P. Townsend, Northampton Square, London ECI VOHB 1984.
- [87] : A-A. Slinkin, M-I. Loktev, I-V. Michin, V-A. Plachtnik, A-L. Kmyachko, A-M. Rubinstein, Kinet. Katal, 1979, 20, 181.
- [88]: J. Rabo, M-L. Poutsman, G-W. Skeels, Proc. Int. Congr. On Catalysis, Miami Beach USA, Aug. J-H. HIGHTOWER ed. 1972, 1853.

## Référence bibliographiques

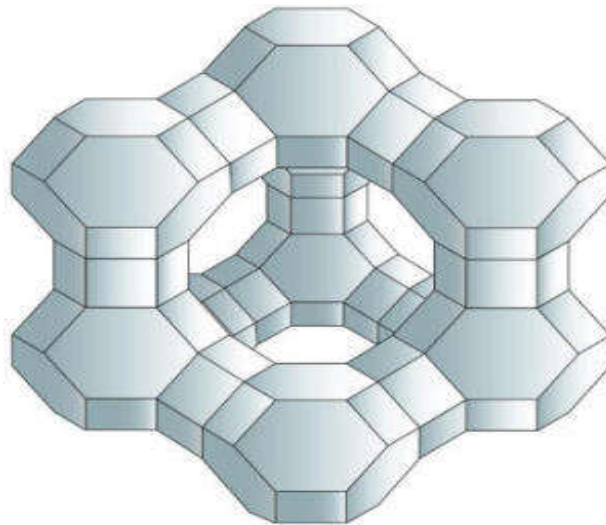
---

- [89] : J-A. Rabo « Zéolithe Chemistry and Catalysis » Amer. Chem. Soc. ACS, Monograph.
- [90]: A. Clearfield, C-H. Saldarriage, R-C. Buckley, Proc. 3th Int. Conf. On Molecular Sieves, Switzerland, J.B. Uytterhoevened, 1973, 241.
- [91]: A-V. Kucherov, A-A. SLINKIN, Zeolites5, 1985, 320.
- [92] : A-V. Kucherov, A-A. Slinkln, Zeolites 8, 1988, 110.
- [93]: H-K. Beryer, H-G. Karge, G, Borre Ly, Zeolites, 8, 1988, 79.
- [94]: H-G. Karge, H-K. Beryer, « Zéolithe Chemistry and Catalysi », P-A. Jacobbs et al. Ed., Amsterdam, 1991, 43.
- [95] : M-L. Occelli, H. Kessler, « Snythèse of porous matériels » M. Dakker in New York. Basel, HongKong, 1997, 335-340.
- [96] : D. Sholl, S. Fichtrom, A. Kristin, Phys. Rev. Lett, 79 (19), 1997, 3569-3572.
- [97]: P. Nguyen, Nguyet ,Thèse de doctoral, Institut national polytechnique de GRENOBLE, 1992.

## I. Les zéolithes :

### I.1. Introduction :

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



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

## I.2. Historique :

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



- **Figure I.2. Deux zéolithes naturelles[4] -**

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

### I.3. Présentation des zéolithes :

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

#### I.3.1. Composition chimique :

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

$M_{x1} [Al_{x1} Si_{x2} O_{x3}]_x x_4 H_2O$ , où  $x1$  à  $x4$  sont des entiers positifs ou nuls.  $M = Na, Li, K, Ca, etc.$

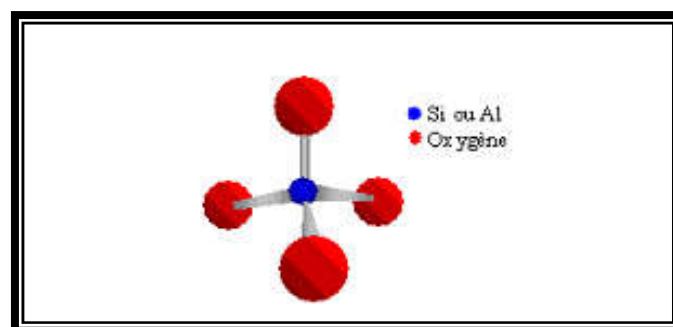
Par exemple, la natrolite a pour formule  $Na_2 [Si_3Al_2O_{10}]_2 2H_2O$  et l'heulandite  $(Ca,Na_2)_2 [Si_7Al_2O_{18}]_6 6H_2O$ .

Les éléments entre crochets constituent la charpente de la zéolithe (le squelette zéolithique) les autres éléments sont l'eau et les cations de compensation[5].

#### I.3.2. Structure :

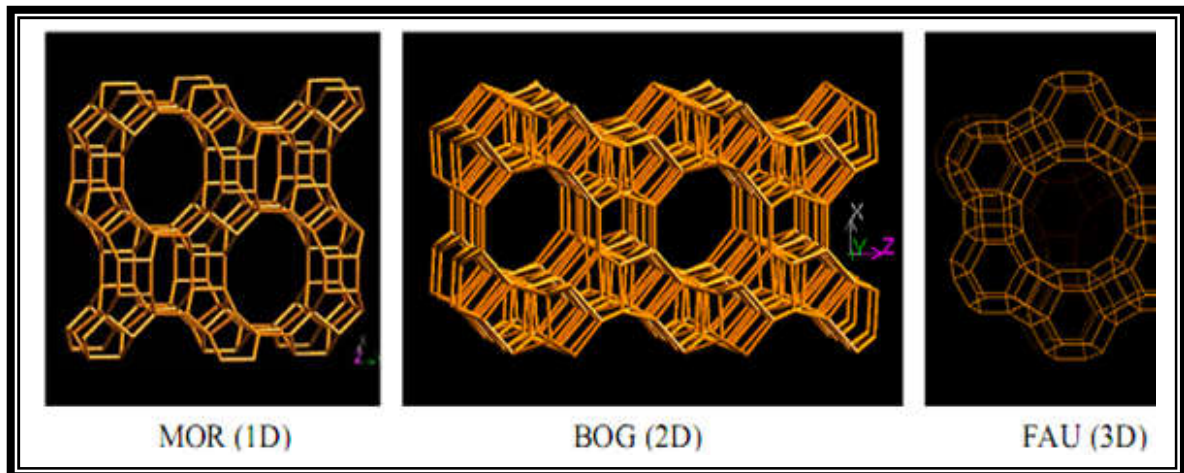
Dans tous les cas  $M$  représente un cation échangeable, soit métallique, alcalin ; alcalino-terreux ; métal de transition ou proton. Le cation  $M$  est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert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

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



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

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



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

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

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

##### **I.4.1. Nomenclature :**

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

La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'IZA (International Zeolite Association). Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : LTA (Lind type A) ; MOR (Mordénite) ; FAU (Faujasite) ; GME (Gmelinite) ; BOG (Boggsite). De ce fait, un

seul type structural LTA désigne les zéolithes, 4A, ZK4, alpha, Na-A et de leurs isomorphe SAPO-42, GaPO-LTA, ZnPO4-LTA, etc.

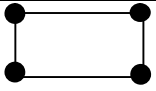
#### I.4.2. Classification :

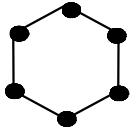
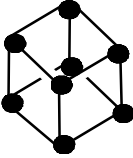
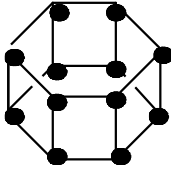
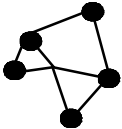
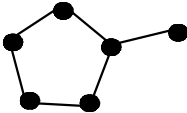
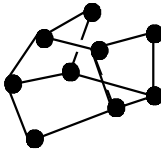
Les zéolithes sont constituées d'une chaîne de tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ) et ( $\text{SiO}_4$ ).

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

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

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$ , diffère d'une zéolithe à une autre. Ceci conduit MEILLER [6] et BRECK[7] à proposer une classification en sept groupes (Tableau I.1). Chaque groupe se singularise par une unité structurale caractéristique appelée SBU « Secondary Building Unit ». Par la suite, l'unité octogonale (S8R) fut ajoutée. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T) [8].

USB	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S4R	4	1	Phillipsite

	S6R	6	2	Erionite
	D4R	8	3	Na-A
	D6R	12	4	Faujasite
	T <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 4 - 1	5	5	Natrolite
	T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 5 - 1	6	6	Mordénite
	T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> 4 - 4 - 1	9	7	Clinoptilolite

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

## **I.5. Type de zéolites :**

### **I.5.1. Zéolites naturelles :**

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

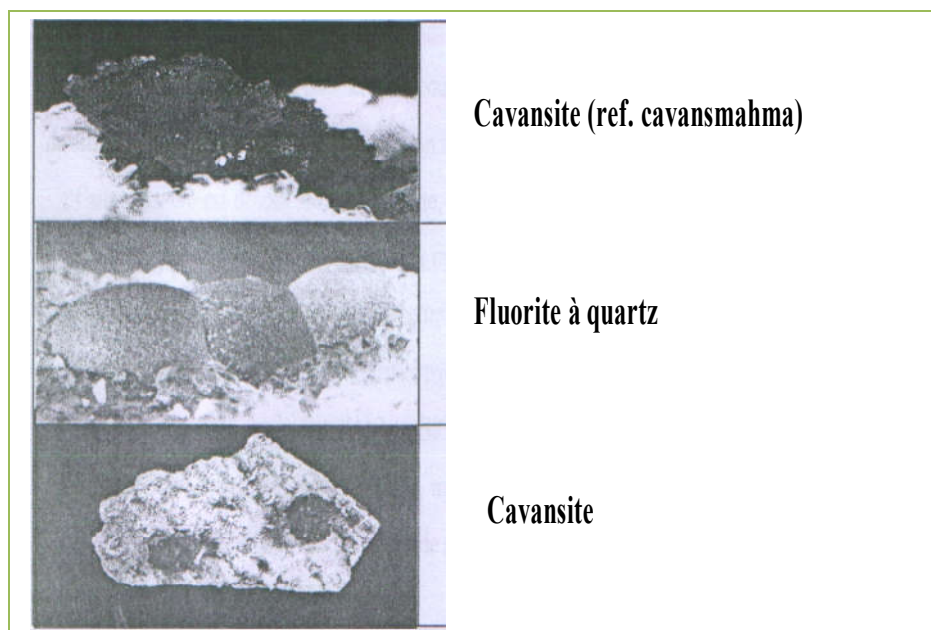
Une partie de la cendre est tombée dans des lacs, La réaction chimique de la cendre et de l'eau salée volcanique a eu comme conséquence la formation des zéolites normales (naturelles).

Parmi les zéolites naturelles, on peut citer les plus usuelles, telles que : L'analcime, la chabazite, l'heulandite, la natrolite, la phillipsite, la clinoptilolite et la stilbite.

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

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

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



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

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

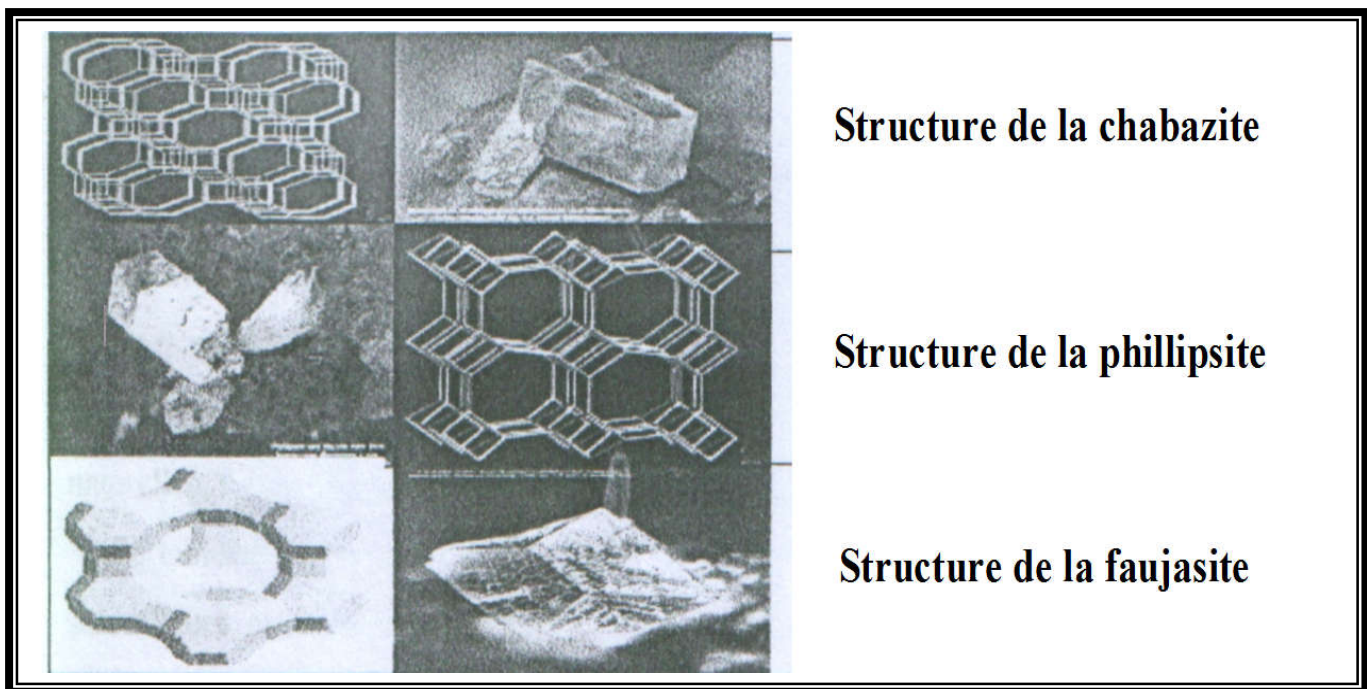
### **I.5.2. Zéolites synthétiques :**

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

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

L'illustration suivante montre schématiquement les différents types des zéolites

synthétiques:



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

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

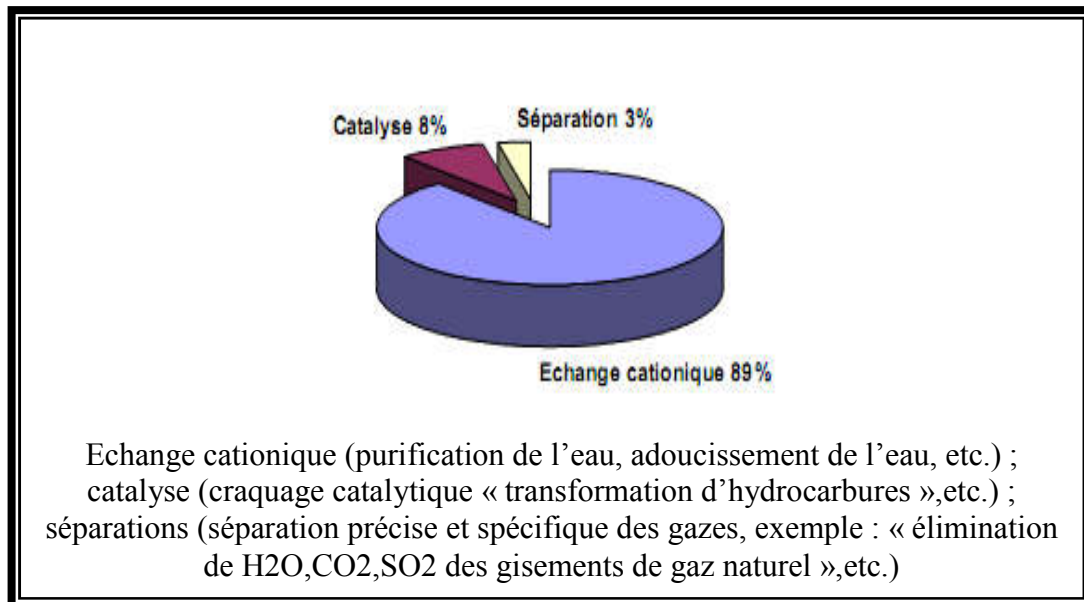
Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite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

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

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

La première est l'échange cationique et est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. Les zéolithes sont

employées dans les lessives comme adoucissant en substituant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par un ion  $\text{Na}^+$ . C'est d'ailleurs leur principale application [11]. La taille optimale des cristaux des zéolithes pour cette application est de l'ordre de 3 à 4  $\mu\text{m}$ .



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

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

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

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



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

Cependant, l'application la plus intéressante et aussi celle à plus haute valeur ajoutée des zéolithes, est sans aucun doute la catalyse hétérogène. Dans ce cas, deux caractéristiques de la zéolithe sont mises à contribution. Premièrement, les propriétés chimiques qu'il est possible de faire varier en jouant sur les quantités et la nature des éléments de départ. Ainsi la substitution du silicium par de l'aluminium ou du bore permet d'atteindre une large échelle d'acidité. Des propriétés d'oxydo-réduction peuvent également être obtenues en remplaçant le silicium par du titane ou du vanadium[13]. Deuxièmement, les contraintes de forme et/ou de taille des zéolithes impliquent soit une sélectivité vis-à-vis des réactifs, soit vis-à-vis des produits (Figure I.6). Dans ce premier cas, seules les molécules de petite taille peuvent avoir accès aux sites actifs[14].

Depuis quelques années, les zéolithes ont eu un intérêt particulier dans le domaine de l'échange ionique. La substitution des tripolyphosphates de sodium dans les détergents par des zéolithes synthétiques de type A, capables de fixer les  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , constitue un pas gigantesque dans la protection de l'environnement[15]. La propriété d'échange est également exploitée, et d'une manière très significative, dans la décontamination nucléaire. Effectivement, lors de la catastrophe de Tchernobyl, plusieurs milliers de tonnes de tufs riches en zéolithes naturelles ont été déversés sur les lieux de l'accident pour le piégeage des ions radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ ).

Des travaux de recherche très intenses sont actuellement menés à travers le monde pour étudier le phénomène de piégeage et d'encapsulation des ions radioactifs dans les zéolithes naturelles et synthétiques. En dehors de ces applications majeures et

grâce à leurs propriétés d'échange ionique, les zéolithes trouvent également bien d'autres applications telles que le domaine d'agriculture, de médecine et d'agroalimentaire.

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

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

Leur utilisation également est possible aussi pour l'amélioration de la coagulation des saignements graves. On retrouve des produits utilisant cette technologie sous le nom de QuikClot ou Hemosorb. Le fabricant affirme que le matériel granulé biologiquement inerte peut être versé directement sur la blessure pour arrêter le saignement intense presque instantanément[16].

## **I.7. Synthèse des zéolithes :**

### **I.7.1. Principe :**

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953[17]<sup>1</sup>. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme

---

<sup>1</sup>Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244 (1953)

et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther-couronnes[18], mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisant (F<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>) pendant la synthèse des zéolithes[19].

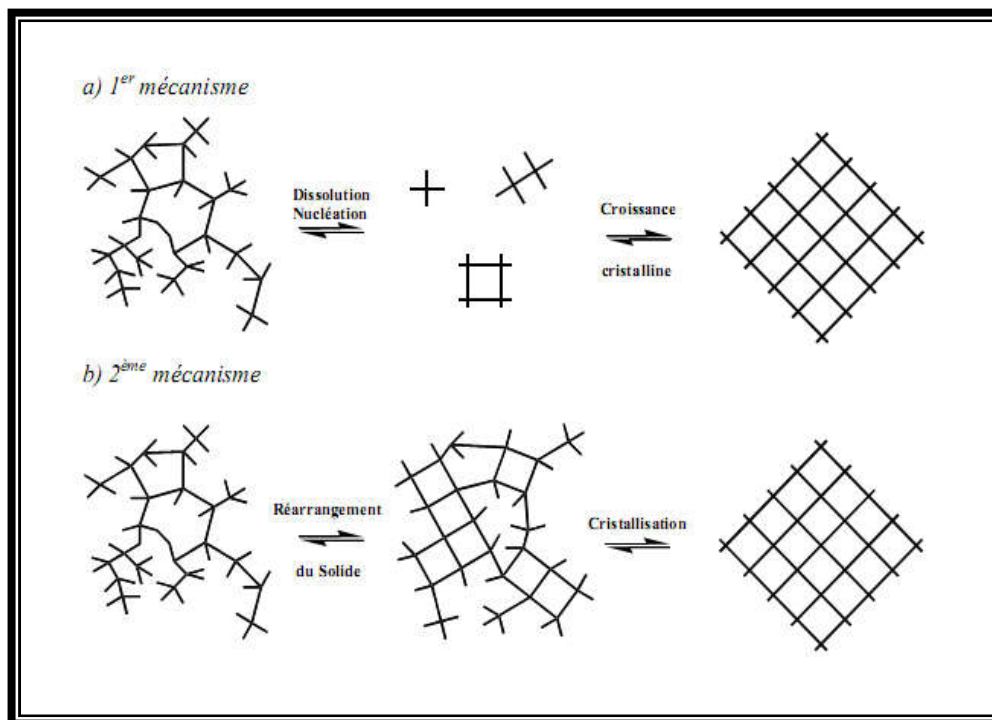
### **I.7.2. Mécanismes de formation :**

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation. Cependant, ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses[20].

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisant, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

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

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure



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

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de trois types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...), des ammoniums quaternaires ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ ,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ ...) ou bien des molécules d'eau[21].

Cependant, même s'il est raisonnable de penser que les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la formation de la zéolithe[22], il n'est pas possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs.

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

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

Dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure que l'on va obtenir en faisant varier le structurant[23].

## II. Solides mésoporeux :

Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre ( $dp$ ) des pores est inférieur à 2 nm, macroporeux si  $dp > 20$  nm, et mésoporeux si  $2 < dp < 20$  nm[24]. De nouvelles structures « moléculaires » mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable[25]. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse et de la chromatographie[26].

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles de revue ont été publiés ces dernières années[27]. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser[28].

### II.1. Qu'est ce qu'un mésopore?

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

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

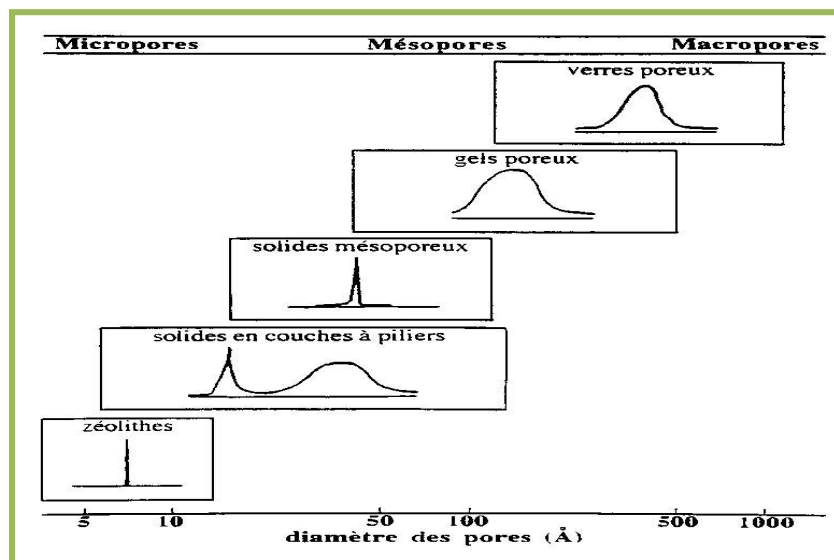
Plus précisément, l'expression "matériau mésoporeux" désigne à l'origine un matériau qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen compris

entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement, ces composés sont des composés de type silices amorphes ou paracrystallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

Les matériaux mésostructurés sont généralement constitués d'une matrice minérale amorphe ou paracrystalline, de type silice, aluminosilicate ou alumine, et une amélioration du degré de cristallinité de ces composés n'a pas été décrite. De plus, les tentatives effectuées pour obtenir des matériaux mésoporeux à base de constituants différents, comme les sels de niobium ne mènent a priori qu'à des composés de faible stabilité, ce qui interdit leur utilisation à l'échelle industrielle[29]

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

Suivant la taille des pores, on distingue trois catégories de solides poreux. Les solides mésoporeux, dont la taille des pores varie entre 20 et 500 Å, d'après la classification IUPAC[30], constituent la catégorie intermédiaire entre les matériaux microporeux et macroporeux.



- Figure II.1. Définition des micro-, méso- et macropores -

Les solides macroporeux inorganiques, comme les gels poreux[31] et les verres poreux[32] présentent généralement une large distribution en taille de pores, en raison de leur structure amorphe. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des procédés de séparation ou en tant que catalyseur.

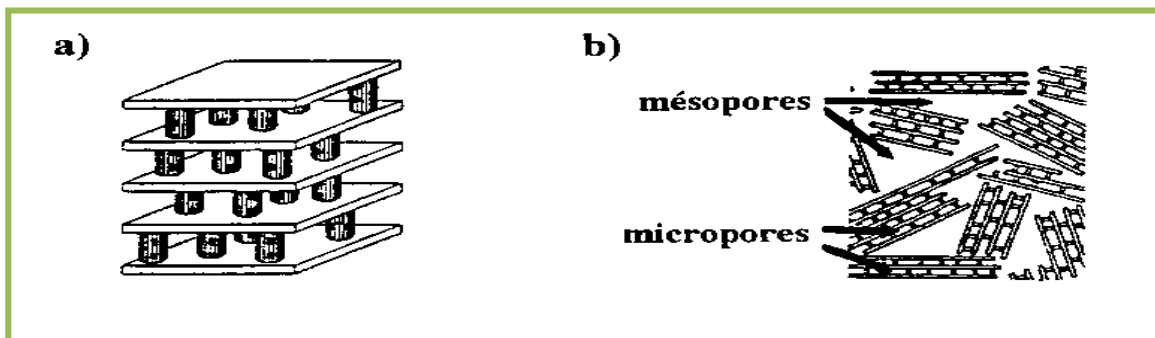
### II.3. Les solides en couches à piliers :

Divers essais ont été tentés pour préparer des matériaux mésoporeux. Une voie de synthèse originale consiste à former des piliers entre les feuillets d'une argile ou un autre composé structuré en couches[33].

Les argiles à piliers présentent des feuillets espacés irrégulièrement.

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. Cette mésoporosité serait liée à un arrangement désordonné d'ensemble de feuillets (**Figure II.2**). Les autres solides en couches à piliers présentent en outre, l'inconvénient d'être peu stables thermiquement. D'où une utilisation pour ce type de matériaux assez limitée.



a)- arrangement ordonné

b)- arrangement désordonnée

- **Figure II.2. Porosité des solides en couches à piliers** -

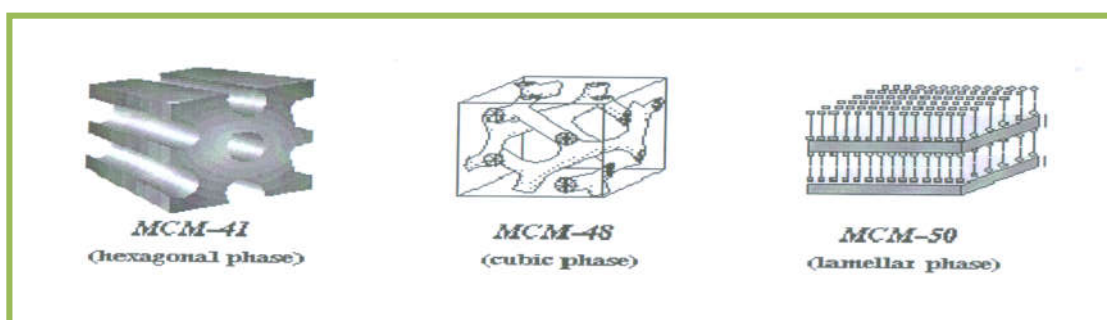
## II.4. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges :

L'approche la plus évidente pour obtenir des matériaux mésoporeux revient à élargir la taille des pores des zéolithes et solides apparentés. Ceux-ci sont préparés généralement par voie hydrothermale, à partir de gels contenant entre autres les espèces inorganiques qui constitueront la charpente du solide et un agent dit « structurant », d'origine organique qui se retrouvera occlus dans la structure après cristallisation. L'utilisation de molécules organiques structurantes plus grosses a été envisagée afin de synthétiser des matériaux à larges pores[34].

### II.4.1. La famille M41S :

La famille des M41S est divisée en 3 sous-groupes représentés schématiquement dans la **figure II.3**.

Les trois correspondent à des méso structures bien définies : (i) les MCM-41 avec leur arrangement hexagonal de pores unidirectionnels et non interconnectés, (ii) les MCM-48 avec une structure cubique tridimensionnelle, (iii) les MCM-50 avec leur structure lamellaire instable. Les MCM-41 sont très utilisés en raison de leur unique architecture qui fait d'eux un matériau méso poreux modèle pour l'étude de molécules ou de fluides confinés[35].



- **Figure II.3. :Les trois phases principales formées à partir du C<sub>16</sub>TMA** -

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

### II.4.2.1. Description de structure :

La charpente aluminosilicate mésoporeuse est constituée de deux types d'atomes de silicium qui sont, essentiellement, de type  $Q^3$  ou  $Q^4$ . Par définition, un atome de silicium  $Q^4$  est un atome relié à 4 autres atomes de silicium :  $Si(OSi)_4$  de même un atome  $Q^3$  sera relié à 3 autres atomes de silicium :  $Al-O-Si(OSi)_3$  ou  $HO-Si(OSi)_3$ .

L'incorporation d'aluminium dans la charpente silicique permet d'augmenter l'acidité du produit. En effet, la substitution d'un atome de silicium en coordinence tétraédrique par un atome d'aluminium donne lieu à une charge négative en excès pouvant être compensée par exemple par un proton (acidité de Bronsted). Plus le rapport Si/Al est bas, plus la densité, des sites acides, est élevée et plus la force de chaque site acide diminue[36].

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

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

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

Les méthodes de synthèse sont, pour la plupart, basées sur l'ajout de molécules organiques dites « template ». Le précurseur inorganique ajouté au mélange viendra alors s'organiser autour des structures formées par ces molécules, générant ainsi la mésostructure du matériau[37] Ces molécules « template » sont des molécules organiques amphiphiles composées d'une tête

hydrophile (ionique ou non-ionique) et d'une queue hydrophobe, et ont la particularité de s'agréger entre elles pour former des structures tridimensionnelles organisées[38].

Prenons l'exemple des bromures d'alkyltriméthylammonium ( $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3NBr$ ,  $C_{16}TMABr$ ), qui sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux de la famille des M41S. Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules de  $C_{16}TMABr$  s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis, avec la coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant[39].

#### II.4.2.2.2. L'agent précurseur :

L'agent précurseur n'est pas une molécule seule, mais plutôt un auto-assemblage de molécules de surfactant[40] Au-delà d'une certaine concentration micellaire critique (cmc), ces molécules de surfactant se regroupent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration en surfactant augmente encore, les structures hexagonales apparaissent[41] Ensuite, le processus peut continuer avec la coalescence des cylindres pour former une phase lamellaire, avec sous certaines conditions, une phase cubique intermédiaire[42].

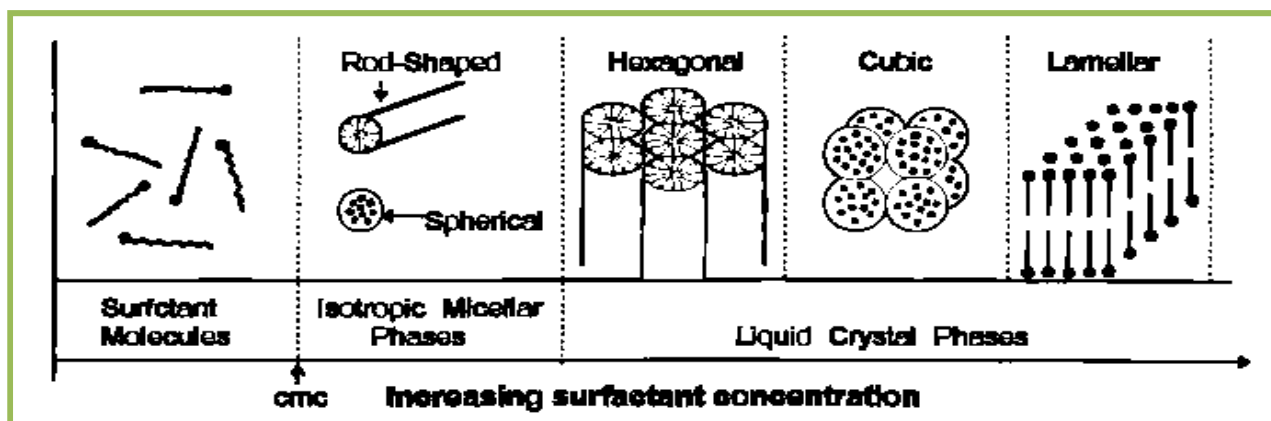


Figure II.4. Evolution de l'organisation des molécules de surfactant selon leur concentration.

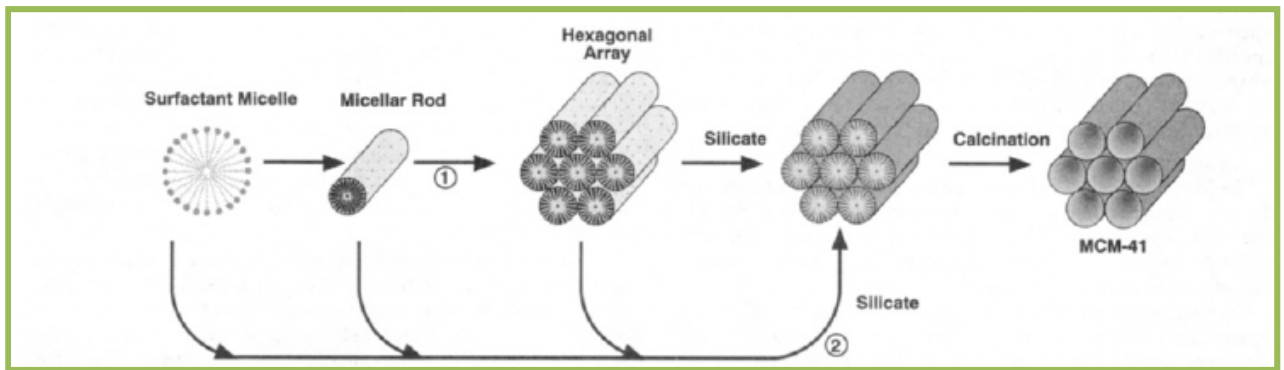
Le choix du surfactant précurseur est très important puisqu'il a été montré que la cmc diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne du surfactant, la valence du contre-ion et la force de l'ion en solution, et augmente avec le rayon du contre-ion, le pH et la température.<sup>15</sup> En prenant l'exemple du bromure d'hexadécyltriméthylammonium  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+, Br^-$  (CTAB), à 25 °C, la cmc se situe à 0,83 mM, et la forme des phases micellaires est affectée lorsqu'on augmente la concentration. [43]

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

Tableau II.1. Forme de la phase micellaire en fonction de la concentration en CTAB.

#### II.4.2.2.3. Proposition de mécanisme par Beck et al[44]

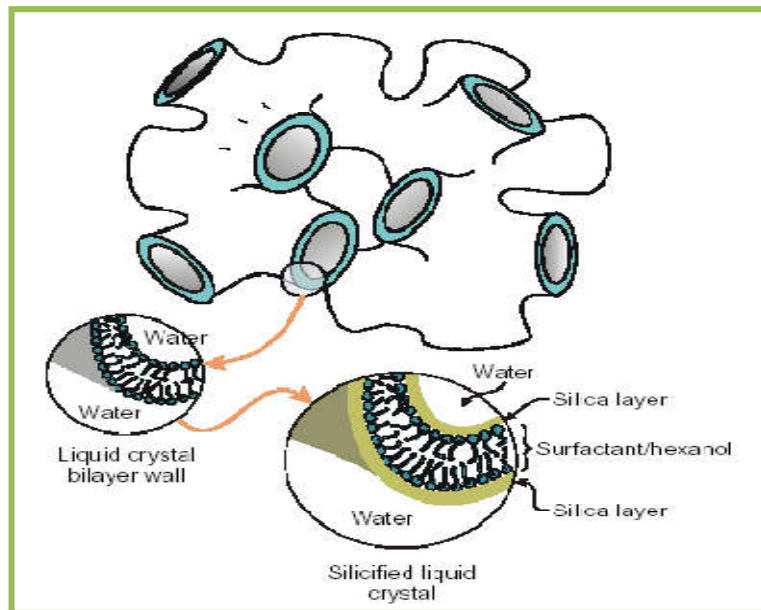
Les micelles de surfactants en tubes (qui prennent la structure hexagonale en solution) s'agrègent puis forment des structures inorganiques en présence de silicates.



**Figure II.5. Modèle schématique du mécanisme de formation de MCM-41.**

Le mécanisme LCT (Liquid Crystal Templating) propose qu'une phase cristalline entraîne la formation de silice mésoporeuse. Le point important est que les micelles, et non les molécules isolées, agissent en tant que précurseurs à la formation de la mésostructure. Le produit obtenu possède un squelette silicaté vide ; la condensation du silicate n'est pas le facteur dominant dans la formation de la structure mésoporeuse. La **Figure II.6.** montre deux possibles voies d'obtention de MCM-41 : (1) la mésophase liquide est formée avant l'addition des espèces silicatées ; (2) le silicate influence la formation de cette phase cristalline. Ce mécanisme a été confirmé depuis par plusieurs groupes (Chen *et al*[45], Beck *et al*[46], Vartuli *et al.*).

De la silice mésoporeuse désordonnée a également été obtenue, c'est-à-dire qu'il n'existe plus de structure ordonnée comme dans MCM-41 (**Figure II.6.**). La phase cristalline est : hexanol/chlorure de cetylpyridinium/NaCl aqueux.



**Figure II.6. Schéma de silice mésoporeuse désordonnée[47]**

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

Nous remarquons ainsi que quand le rapport molaire CPCI:CTACl décroît, la distance entre chaque pore augmente. Les interactions à l'interface inorganique/organique semblent être le paramètre le plus important dans la formation des silices mésoporeuses. [48]

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

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

- 1) la nature des réactifs et la composition du mélange,
- 2) le pH (le rôle du minéralisateur),
- 3) le type de structurant utilisé,
- 4) le mûrissement,

- 5) l'ajout de germes,
- 6) la température,
- 7) l'agitation,
- 8) la durée de synthèse.

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

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

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se « solubiliser », mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits[49].

Le rapport Si/Al du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des zéolithes va, quant à lui, conditionner le rapport Si/Al et le type de zéolithe obtenue. Pour l'instant, seule la Sodalite peut être obtenue pour des rapports Si/Al allant de 1 jusqu'à l'infini[50]. On peut noter également que de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al étroit (voir **tableau II.2.**).

Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
Zéolithe A (LTA)	1 - 3	(113, 114)
Zéolithes X, Y et EMO (FAU)	1 - 5	(115)

Zéolithes ZSM-5 et Silicalite-1 (MFI)	5 - ∞	(116, 117)
Zéolithe Bêta (BEA)	10 - ∞	(112, 118)
Zéolithe Mordenite (MOR)	3 - 15	(119)
Zéolithe SSZ-35, ITQ-9 et Mu-26 (STE)	15 - ∞	(120)

**Tableau. II.2. Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.**

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

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

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

À partir de 1978, les anions fluorure ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe Silicalite-1 (MFI) [51]. D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T (T = Si, Al, B ou Ge), la condensation entre les groupements hydroxyle de ces espèces conduisant ensuite à l'édification de la charpente minérale.

Le pH du milieu réactionnel est dans ce cas compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des éléments T en solution est plus faible et les

durées de cristallisation sont plus longues. Les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts.

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

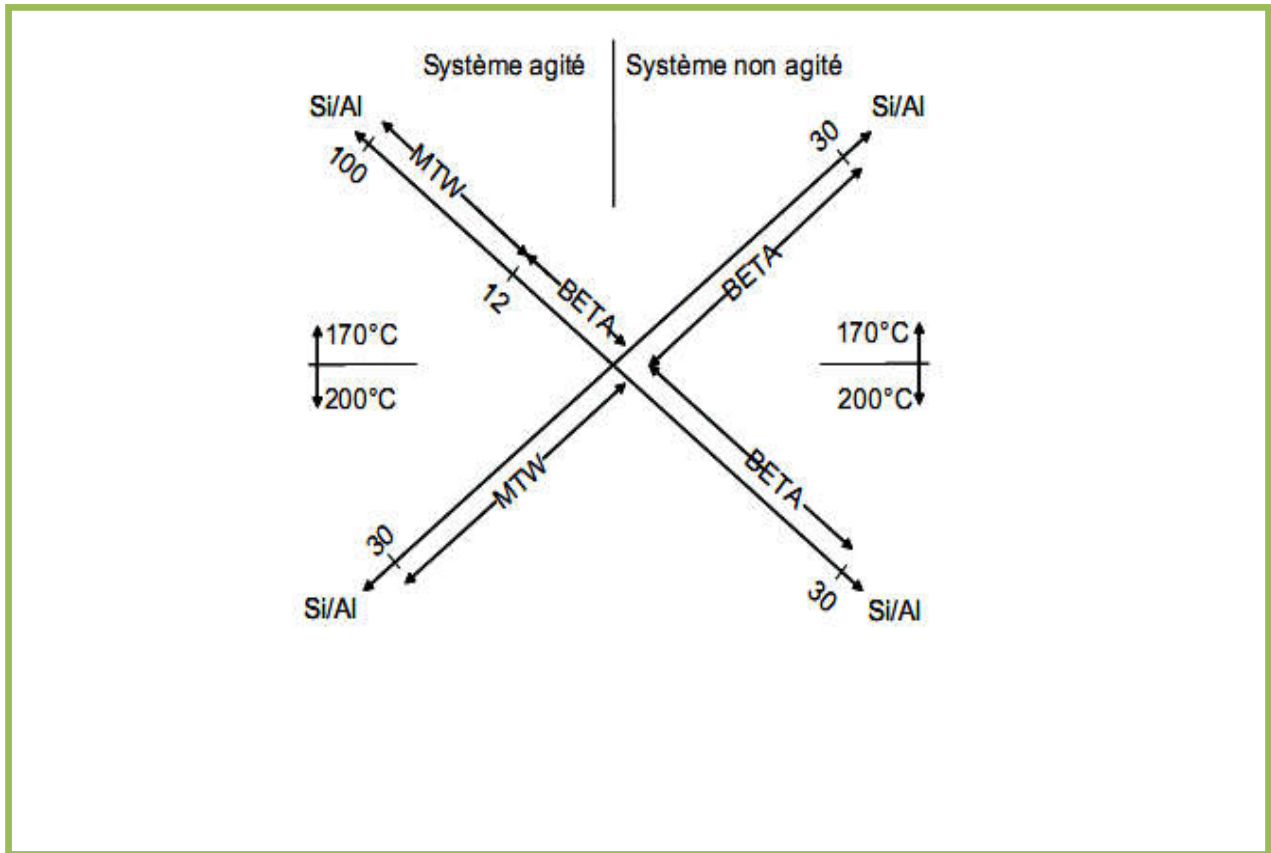
#### **II.4.2.2.4.3. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes :**

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

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final[52].

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

*L'*agitation permet une homogénéisation du mélange réactionnel et conduit à des cristaux présentant une distribution de taille très étroite. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée. Ce dernier effet a été observé avec la synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) en milieu fluoré[53]. Ainsi, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité la zéolithe Bêta est obtenue alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité (**Figure II.7**).



**Figure II.7. Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolites. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agitée soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité[54] -**

#### II.4.2.2.4.5. La durée de synthèse:

La durée de synthèse des zéolites peut influencer :

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

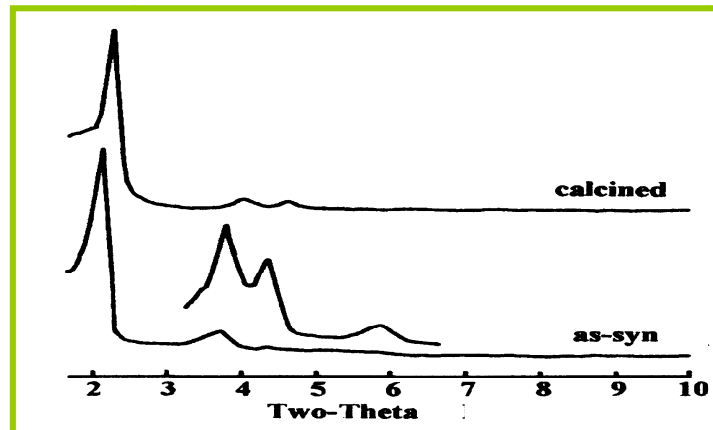
En effet, les zéolites étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolites ou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

### II.4.2.3. Caractérisation

#### II.4.2.3.1. Diffraction des rayons X :

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

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



- Figure II.8.Diagramme de poudre -

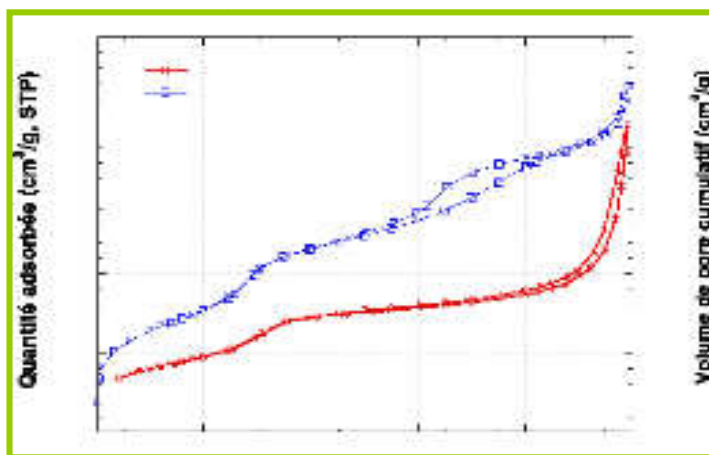
Pour pouvoir comparer l'intensité du premier pic de diffraction des différents échantillons, ces derniers sont disposés sur un support plan (même volume diffractant). Cette méthode nous informe sur l'organisation du réseau par l'observation du premier pic, nous donne la valeur du paramètre de maille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

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

Où  $dp$  représente le diamètre des pores.

### II.4.2.3.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET) :

Les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil de physisorption ASAP 2010 M (Micromeritics). Les échantillons ont été dégazés à 250 °C pendant 12 h avant la mesure. Les surfaces spécifiques et les diamètres des pores ont été calculés à l'aide du modèle DFT. Comme exemple de ces isothermes d'adsorption, on peut citer celles du travail d'un mémoire de magister, en l'occurrence celles des échantillons nommées respectivement MCM-41b et MCM-41r ainsi que leurs distributions porales respectives sont montrées dans la figure II.9.



- Figure II.9. Isothermes de sorption de N<sub>2</sub> -

Les isothermes ci-dessus, qui présentent des hystérèses d'adsorption /désorption, peuvent donc être classifiés comme étant des isothermes de type IV en accord avec la classification BDDT[55] et la nomenclature de l'IUPAC[56], ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux échantillons présentent une première condensation capillaire pour une pression relative voisine de 0,3 liée à la présence des mésopores. Dans notre cas, cette marche est totalement réversible. Cette gamme de pression relative est liée à la taille des mésopores. Si l'on compare nos deux échantillons, nous remarquons que

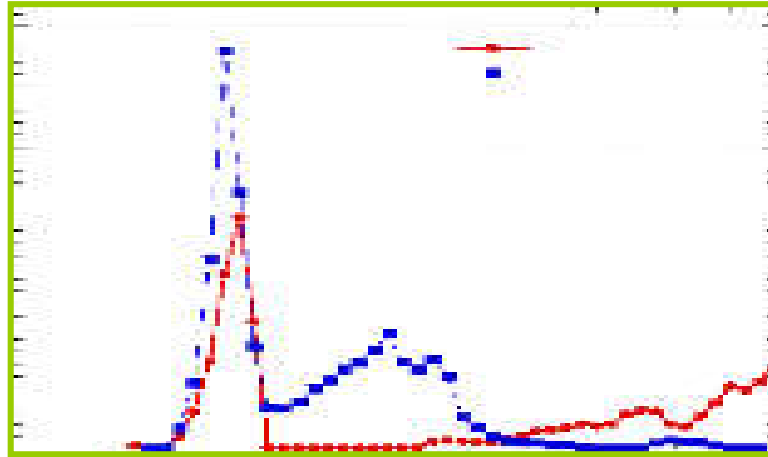
cette condensation ne se produit pas exactement dans la même gamme de pression relative, indiquant une légère différence dans le diamètre des pores.

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

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

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

La pente de l'isotherme ne présente pas d'accroissement réel dans cette région des pressions relatives, et reste quasiment parallèle à l'axe des abscisses jusqu'à  $P/P_0 \sim 0,7$ . Ceci signifie que la distribution en taille des pores est étroite et unimodale. La distribution porale présentée dans **la figure II.10.** corrobore cette interprétation. La seconde condensation capillaire pour  $P/P_0 > 0,9$  est due à l'adsorption de  $N_2$  dans l'espace vide entre les particules sphériques. Par conséquent, ce type de pore ne peut pas être considéré comme une porosité intrinsèque au matériau.



**figure II.10. Isothermes de sorption de N<sub>2</sub> et distributions des pores d'après la méthode DFT (b) pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% obtenus à 77°K.**

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

*Dans ce cas, une légère augmentation graduelle de la pente de l'isotherme est visible après la marche de la première condensation capillaire. Cet accroissement indique que la distribution en taille des mésopores n'est pas uniforme. Bien que la plupart des mésopores se situent dans la même gamme de pression relative ( $P/P_0 \sim 0,4$ ), de plus grands mésopores coexistent dans la gamme  $0,6 < P/P_0 < 0,8$ . La boucle d'adsorption - désorption présente même une hystérèse. Tout ceci indique donc la présence d'une distribution bimodale des pores, distribution corroborée par la **figure II.10**. Cette seconde porosité, à la différence de l'échantillon précédent, apparaît comme étant une porosité intrinsèque du matériau.*

**Tableau II.3.** : Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41r. (Micropores = pores d'un diamètre <2 nm, mésopores = pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm).

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

**Le tableau I.3. présente le récapitulatif des surfaces BET, des volumes des pores et le diamètre moyen des pores calculés à partir de la méthode DFT.**

Les surfaces BET sont de l'ordre de 400-500 m<sup>2</sup>/g ce qui est relativement faible en comparaison des MCM-41 conventionnels, pour lesquels une valeur de 1000 m<sup>2</sup>/g est courante[57]. Il faut tout de même signaler ici que l'isotherme de l'échantillon MCM-41-bleu commence à des valeurs de P/P<sub>0</sub> relativement élevées (P/P<sub>0</sub> ~ 4 × 10<sup>-2</sup>), ce qui ne permet pas de calculer avec précision le volume des micropores d'une part, et la surface BET d'autre part qui se retrouve par conséquent sous-estimée.

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

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

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

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

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

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



-Figure II.11. Clichés MEB représentatifs des échantillons MCM41-

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

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

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

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

### III. L'ÉCHANGE IONIQUE DANS LES ZEOLITHES :

#### III.1. Échange ionique par voie aqueuse :

##### III.1.1 Généralité :

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

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

En 1934 apparurent des échangeurs artificiels de nature organique (charbon sulfoné de Liebknecht en Allemagne, résines phénolformol de I. B. A. Adams et E. L. Holmes en Grande-Bretagne). La première installation

industrielle de déminéralisation d'eaux naturelles à utiliser ces composés fut inaugurée en Grande-Bretagne en 1937[58].

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

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

La principale application des échangeurs d'ions reste l'épuration de applications importantes sont la récupération de certains composés ioniques dans des milieux complexes, tels que les jus de fermentation, les solutions d'attaque de minerais. On a pu réaliser au moyen des échangeurs d'ions des séparations très difficiles qui étaient pratiquement impossibles par les autres méthodes : lanthanides, composés transuraniens, aminoacides, sucre, isotopes[59].

### III.1.2. L'échange ionique dans les zéolithes :

Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, on découvrit que les zéolithes ont une aptitude à subir des échanges cationiques notamment pour l'adoucissement de l'eau (fixation préférentielle de  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ ). Dès lors, il y a eu un intérêt grandissant pour l'étude de l'échange cationique dans les zéolithes, notamment pour leur utilisation dans les détergents ou elles peuvent remplacer les tripolyphosphates

de sodium (TTP) pour l'adoucissement des eaux dures. En outre, le bon marché des zéolithes fait en sorte qu'elles sont utilisées dans le stockage des produits radioactifs[60], étant donnée leur résistance considérable aux radiations et aux contraintes thermique. L'échange cationique modifie sensiblement les propriétés des tamis moléculaires et accroît leur activité catalytique.

Les tonnages utilisés dans l'échange ionique sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse[61]. Le tableau III.1 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

<b>Applications</b>	<b>Zéolithes (type structural)</b>	<b>Rôles</b>	<b>Réf.</b>
Détergence	Zéolithes A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[62]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite(MOR) Clinoptilolite(HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite(HEU) Phillipsite(PHI) Chabasite(CHA)	Rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[63]
Agriculture	Clinoptilolite(HEU) Phillipsite(PHI) Chabasite(CHA)	Régulateur de pH	

**Tableau. III.1. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.**

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

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température.

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

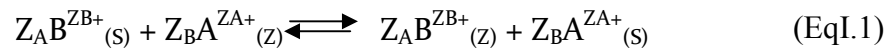
Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure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

### III.1.3. Aspect thermodynamique de l'échange ionique:

#### III.1.3.1. La réaction de l'échange ionique:

Il est admis que l'échange cationique dépend de la nature des cations en présence, de leur concentration en solution et du pH[64].

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



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

L'application de la loi d'action de masse donne la constante d'équilibre  $K_\alpha$  :

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

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

#### III.1.3.2. Isotherme de l'échange cationique:

##### Définition:

L'échange est caractérisé par la courbe d'isotherme d'échange qui rend compte de l'affinité de la zéolithe pour un ion donné B et représente l'évolution de la concentration

$C_{BZ}$  de l'ion B dans le solide en fonction de la concentration  $C_{BS}$  de l'ion B dans la solution.  $C_{BZ}$  et  $C_{BS}$  s'expriment en ions grammes par unité de volume du solide pour la première, de la solution pour la seconde.

##### Détermination de l'isotherme d'échange:

Une relation simple entre  $C_{BZ}$  et  $C_{BS}$  est obtenue moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Si on se place dans les conditions où l'échange et la

solution sont idéaux et ne possède qu'un seul type de sites, la constante d'équilibre  $K_a$  s'écrit alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les choses se compliquent si les ions ne sont pas monovalents et s'il existe plusieurs catégories de sites possibles dans le solide. Dans ce cas, les

prévisions théoriques ne sont plus possibles. Il est alors indispensable de faire appel à l'expérience pour déposer des courbes d'isothermes.

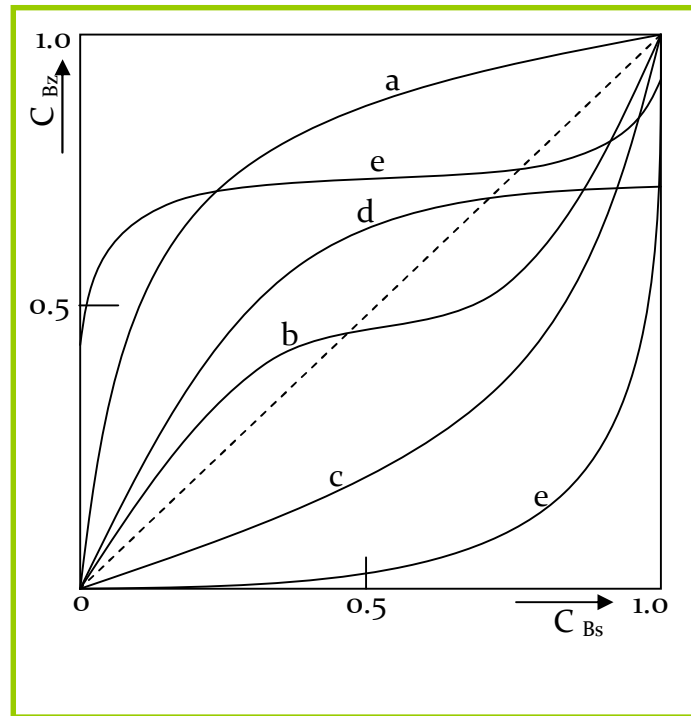
Le tracé de l'isotherme d'échange  $X_{B(Z)} = f(X_{B(S)})$  à concentration totale des cations constante va représenter donc les états d'équilibre du système hétérogène zéolithe-solution.

### Classification des isothermes d'échange:

Une classification des isothermes a été établie par BRECK[65], qui permet de relier l'évolution des courbes à l'affinité relative des ions échangés pour la zéolithe.

La **figure III.1** décrit les isothermes d'échange.

La courbe (a) représente une isotherme située au dessus de la diagonale induisant une préférence de la zéolithe pour le cation entrant, par contre, la courbe (c) représente la zéolithe ayant une affinité pour le cation sortant. Dans de nombreux cas, la sélectivité varie en fonction du taux d'échange. Ce qui respecte la forme sigmoïdale représentée par la courbe (b). Dans d'autre cas, l'échange total n'est pas atteint (courbe d) du fait que les cations compensateurs sont localisés dans des sites inaccessibles à l'échange. La courbe (e) représente un cas particulier ou l'échange se fait dans deux phases zéolithiques. Ainsi, il apparaît une boucle d'hystérésis, attribuée à l'existence d'une zone de non miscibilité à l'état solide, entre les formes  $A_Z$  et  $B_Z$  à la température à laquelle est réalisé l'échange[66].



- Figure III.1. Classification des isothermes -

Selon plusieurs auteurs[67], l'affinité des cations ainsi que le taux d'échange maximal sont déduits des rayons d'hydratation des cations. Il a été constaté qu'au dessus d'un rayon de 0.375 nm, il est difficile d'obtenir un taux d'échange de 100%. C'est surtout le cas des cations de métaux de transition et des cations multichargés formant des complexes hydratés ou hydroxylés qui par leurs tailles, ne peuvent pénétrer dans les petits canaux.

### III.1.4. Aspect cinétique de l'échange cationique:

#### III.1.4.1. Aspect théorique:

Les études de l'échange cationique dans les zéolithes soulignent la complexité de ce phénomène[68]. En effet le milieu dans lequel évoluent les ions n'est pas invariant ; il intervient des variations de champs électroniques dans l'échangeur et de la force ionique dans la solution, de ce fait les ions peuvent subir des changements de leurs degrés d'hydratation. Pour éviter ces complexités, les auteurs se sont appliqués à étudier l'échange isotopique:



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

Les résultats de la cinétique d'échange montrent généralement une variation linéaire de la concentration en ions échangés en fonction de  $\sqrt{t}$  [69]. Cependant, si cette variation n'est pas observée, cela peut être expliqué par deux hypothèses:

Soit la vitesse de diffusion varie d'une cavité à une autre dans le cristal zéolithique [70], ou le processus de diffusion est lié à une adsorption lente des cations dans les petites cavités [71].

Dans la plupart des cas étudiés, on s'est attaché à relier le coefficient de la diffusion au coefficient d'interdiffusion avec certaines relations [72]. La mesure directe de la vitesse d'échange s'échange, puis en suivant l'évolution de la concentration de  $Na^+$  en fonction du temps pour ainsi calculer le taux d'échange. Il a été constaté que cette évolution est rapide au début de l'échange, puis elle tend vers une concentration limite.

#### III.1.4.2. Les étapes de la cinétique d'échange:

Il est admis que les réactions d'échange ionique entre une solution saline et une phase solide (zéolithe) échangeur d'ion se résume en cinq étape [73].

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

Les processus déterminants de la cinétique d'échange se réduisent à deux étapes, si l'on considère que les étapes de transfert n'interviennent pas dans la détermination de la vitesse globale[74].

D.W Breck suggère que l'échange ionique est fonction de la diffusion des ions à l'intérieur de la structure cristalline; cependant, l'étape de diffusion, seule, est insuffisante pour expliquer toute la cinétique de la réaction d'échange[75]. Ceci aurait été possible si les ions échangeables étaient situés dans un réseau régulier à canaux de grand diamètre.

L'étude de la vitesse de réaction considère qu'un cation entrant prend la place d'un cation sortant  $\text{Na}^+$ .

Nous avons utilisé pour notre part, l'échange par des cations lourds  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{cd}^{2+}$ ,  $\text{pb}^{2+}$ ).

### **III.2. Echange ionique par voie sèche :**

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

Ainsi les études sur la réduction de Cu (II) sur mordénite échangées au cuivre ont encouragé les recherches sur les possibilités d'introduire des cations dans les zéolithes par échange à l'état solide Rabo et al. [76] dans leurs travaux sur les occlusions salées dans les zéolithes ont décrit le remplacement des protons par les cations de sodium pour les zéolithes Y et les sels de chlorure à une température supérieure à 670°C.

D'autres travaux menés par CLEARFIELD et al. [77] ont mis en évidence par spectroscopie RPE l'échange effectif des cations par la voie sèche. Ils ont introduit certains métaux de transition comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  dans des zéolithes de types A, X, Y, sous leur forme protonée.

Laissée dans l'ombre pendant quelques années, l'étude de ce type d'échange a été reprise en détail au milieu des années 80, par KUCHEROV CI SLINKN[78] et BEYER[79] Plus récemment, l'échange ionique par cette voie a

été étudié avec différentes zéolithes telles que la Y et la MOR sous leur forme sodique[80].

L'échange par la voie sèche présente de nombreux avantages[81]. Ainsi il se fait plus facilement que par la voie aqueuse. Ce mode permet d'éviter l'utilisation d'un large volume de la solution aqueuse des sels correspondants et qui nécessite un contrôle fréquent du pH pour éviter l'hydrolyse des sels considérés. Une telle hydrolyse peut conduire à une déposition d'oxyde ou des hydroxydes dans les cristallites zéolithiques. Par ailleurs, pour atteindre des taux d'échanges élevés dans le cas de l'échange par voie aqueuse, le processus entier doit être répété à plusieurs reprises.

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

## **INTRODUCTION (plomb et Cadmium)**

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

### **Les métaux lourds dans les déchets**

#### **1. La présence de métaux lourds dans les déchets**

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

##### **a) Les déchets industriels**

Les métaux lourds se trouvent de façon évidente dans les déchets industriels, avec une hiérarchie entre secteurs. Il y a les secteurs émetteurs directs, qu'il s'agisse de raffinage de métaux, de la métallurgie de l'acier, de la chimie... ; les secteurs utilisateurs de métaux lourds : huiles usagées, huiles industrielles (cadmium, plomb), tannerie (mercure), textiles (cadmium...), pneumatique (cadmium...); et les sous-produits industriels divers (solvants,

déchets de peinture, rebuts de coupe ou d'utilisation...). La composition chimique des différents déchets industriels est évidemment très variable selon les produits.

### b) Les déchets ménagers

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

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

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

Tableaux IV.I MS : Matière sèche

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

**Tableaux IV.2. Composition physico chimique des ordures ménagères (en mg/kg de matière sèche) Sélection de quelques types de déchets**

## **2. Le traitement des métaux lourds dans les déchets**

### **a) L'incinération**

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

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

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

- une partie sous forme gazeuse dans les gaz de combustion,

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

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

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

La répartition entre les trois fonctions est variable selon les métaux. Le processus et les indications sur le partage s'établissent comme il est indiqué ci-après :

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

Tableaux IV.3. Répartition des métaux lourds dans une UIOM

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

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

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

**Tableaux IV.4. Emissions atmosphériques totales de métaux lourds (Algérie 2008)**

*Source DGE,*

L'enjeu de la réduction d'émissions des métaux lourds est évidemment capital pour l'avenir et la pérennité de la technique. Trois observations doivent être rappelées à ce stade.

Tout d'abord, toutes les techniques de traitement thermique sont-elles égales face au risque métaux lourds ?

### **b) La thermolyse**

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

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

ainsi que des paramètres opératoires des fours (température, composition de l'atmosphère et régime *hydrodynamique*).

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

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

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

### **c) Difficultés des traitements thermiques**

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

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

maturation ; les mâchefers « S » qui doivent être stockés au centre d'enfouissement technique.

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

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

#### **Tableaux IV.5.Catégories de mâchefers en fonction de leur potentiel polluant**

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

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

Or, ces objectifs peuvent être complémentaires (poussières/métaux lourds) ou contradictoires. Pour simplifier, on peut admettre que la réduction des émissions chlorées type dioxine nécessite des hautes températures et de longs temps de résidence dans le foyer, tandis que la réduction des émissions de métaux lourds nécessite des températures pas trop élevées afin d'éviter la vaporisation.

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

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

### **Le plomb (PB)**

Le plomb fait partie de la grande famille des métaux lourds. Il est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Le plomb est un des métaux les plus mesurés dans l'environnement. Du fait de son interdiction dans les carburants depuis 2000, les concentrations de l'air en plomb ont fortement baissé lors des dix dernières années. Depuis, le plomb est donc principalement émis par le secteur industriel (métallurgie, production de matériaux et utilisation de minéraux non métalliques). La principale voie d'absorption du plomb par l'organisme est digestive, par le lait, l'eau et les boissons. Les écailles de peinture, les poussières présentes en milieu domestique peuvent être ingérées par les jeunes enfants

(2 à ans) par portage main bouche.

L'absorption pulmonaire peut jouer un rôle important pour les expositions professionnelles ou pour les personnes vivant sous les rejets atmosphériques d'entreprises polluantes, puisque 20% à 30% du plomb inhalé est absorbé par l'organisme. La toxicité causée à long terme par le plomb est communément appelée « saturnisme ». Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire.

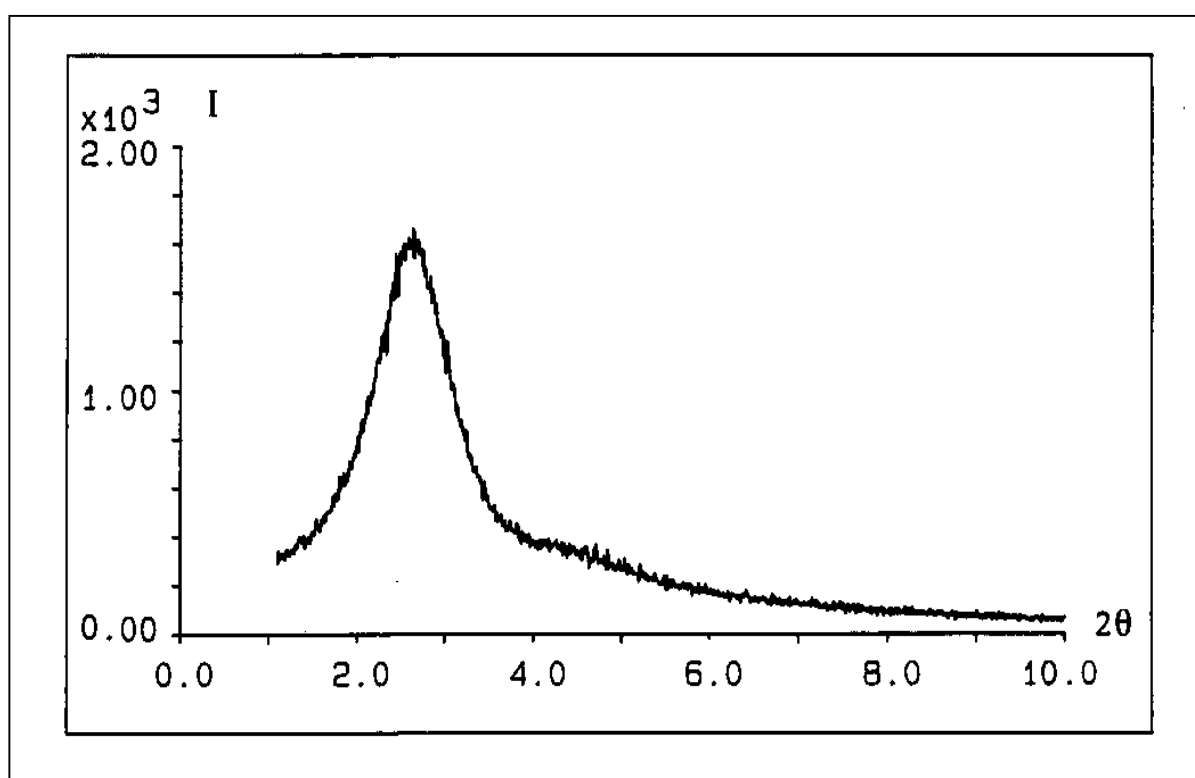
Le CIRC a classé le plomb et ses dérivés inorganiques parmi le groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'homme).

### **Le cadmium (Cd)**

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

**Piégeage des métaux Plomb et Cadmium Par des MCM-41 fonctionnalisés****IV. Caractérisation****IV. 1. Diffraction des rayons X :**

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



**Figure IV.1. caractérisation par diffractions des rayons X**

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

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

Où  $dp$  représente le diamètre des pores.

#### IV.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET) :

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

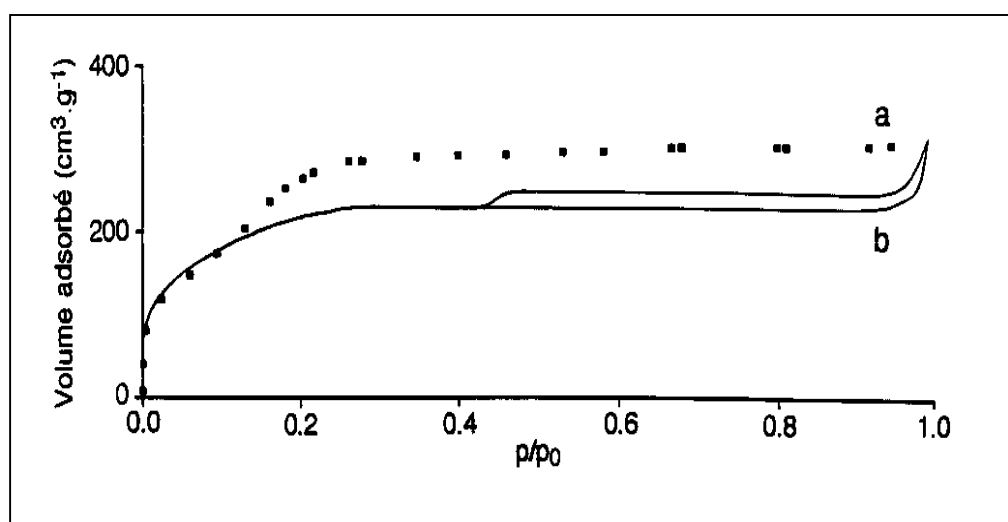


Figure IV.2. : Isothermes de sorption de N<sub>2</sub>

Les isothermes ci-dessus, qui présentent des hystérèses d'adsorption/désorption, peuvent donc être classifiés comme étant des isothermes de type IV en accord avec la classification BDDT [66] et la nomenclature de l'IUPAC ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux échantillons présentent une première condensation capillaire pour une pression relative voisine de 0,3 liée à la présence des mésopores. Dans notre cas, cette marche est totalement réversible. Cette gamme de pression relative est

reliée à la taille des mésopores. Si l'on compare nos deux échantillons, nous remarquons que cette condensation ne se produit pas exactement dans la même gamme de pression relative, indiquant une légère différence dans le diamètre des pores. Pour des pressions relatives élevées ( $P/P_0 > 0,9$ ), une autre condensation capillaire, plus prononcée cette fois, apparaît.

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

#### IV.2.2. Echantillon MCM-41 :

Dans ce cas, une légère augmentation graduelle de la pente de l'isotherme est visible après la marche de la première condensation capillaire. Cet accroissement indique que la distribution en taille des mésopores n'est pas uniforme. Bien que la plupart des mésopores se situent dans la même gamme de pression relative ( $P/P_0 \sim 0,4$ ), de plus grands mésopores coexistent dans la gamme  $0,6 < P/P_0 < 0,8$ . La boucle d'adsorption - désorption présente même une hystérèse. Tout ceci indique donc la présence d'une distribution bimodale des pores, distribution corroborée par la figure 71(b). Cette seconde porosité, à la différence de l'échantillon précédent, apparaît comme étant une porosité intrinsèque du matériau.

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

**Tableaux IV.6. : Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41. (Micropores = pores d'un diamètre <2 nm, mesopores = pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm).**

Le tableaux **a** présente le récapitulatif des surfaces BET, des volumes des pores et le diamètre moyen des pores calculés à partir de la méthode DFT. Les surfaces BET sont de l'ordre de 400-500 m<sup>2</sup>/g ce qui est relativement faible en comparaison des MCM-41 conventionnels, pour lesquels une valeur de 1000 m<sup>2</sup>/g est courante [68,69]. Il faut tout de même signaler ici que l'isotherme de l'échantillon MCM-41-bleu commence à des valeurs de P/P0 relativement élevées ( $P/P0 \sim 4 \times 10^{-2}$ ), ce qui ne permet pas de calculer avec précision le volume des micropores d'une part, et la surface BET d'autre part qui se retrouve par conséquent sous-estimée.

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

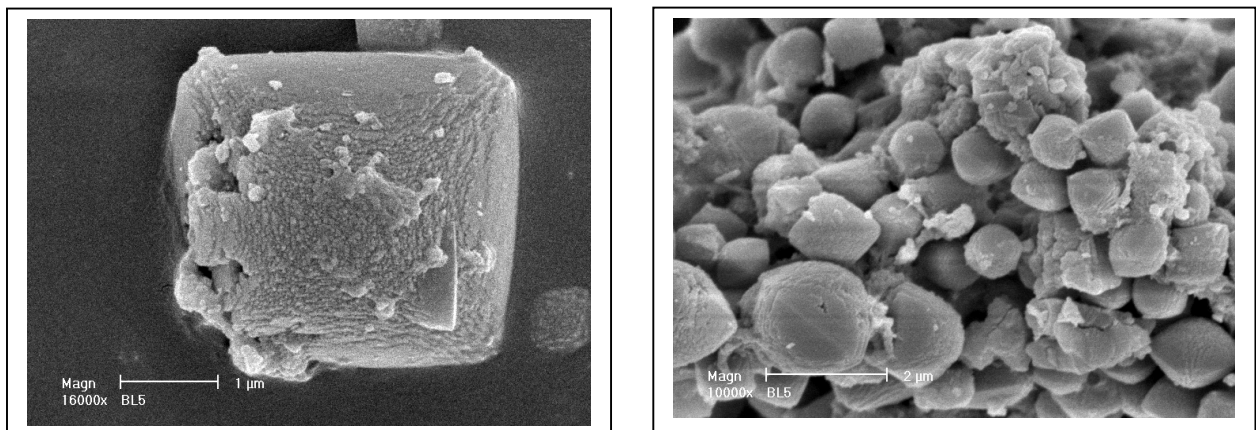
DRX, nous permettent de calculer l'épaisseur des parois de silice entre deux pores adjacents.

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

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

### IV.3. Microscopie électronique à balayage :

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



**Figure IV.3. Microscopie électronique à balayage**

## ELIMINATION DES METAUX LOURDS PLOMB ET CADMIUM

### Epuration des polluants en bout de chaîne

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

#### **IV.4 METHODES DE DOSAGE**

##### **Dosage du cadmium et du Plomb**

Le cadmium et le plomb en solution ont été dosés en utilisant la méthode UV basée sur la loi de Beer Lambert.

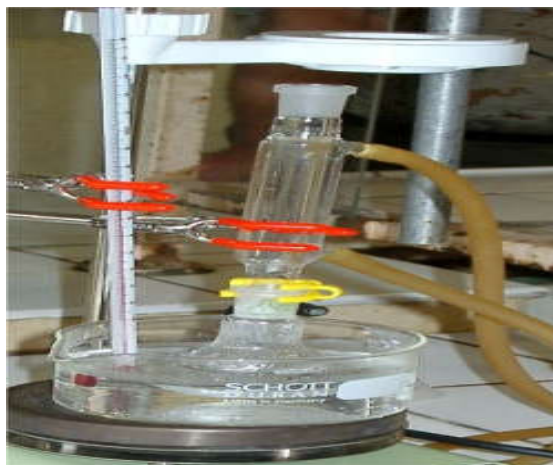
##### **IV.4.1.PREPARATION DES SOLUTIONS DE PLOMB ET DE CADMIUM**

Les solutions mères de cadmium et de plomb sont préparées à raison de 1g/l de en faisant dissoudre 1,631g de chlorure de cadmium  $CdCl_2$  à 99% et 1,500 g de chlorure de plomb  $PbCl_2$  à 95% de pureté (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée. Ces solutions ont été utilisées pour des dilutions successives pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium et plomb utilisées dans le cadre des essais. L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais aussi bien pour la préparation des réactifs que des solutions synthétiques de cadmium et de plomb , est caractérisée par un pH variant entre 6,3 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme de 3 à 7  $\mu S/cm$ .

##### **IV.4.2.DESCRPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION**

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

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



**Figure IV.4. Procédé d'élimination batch (laboratoire)**

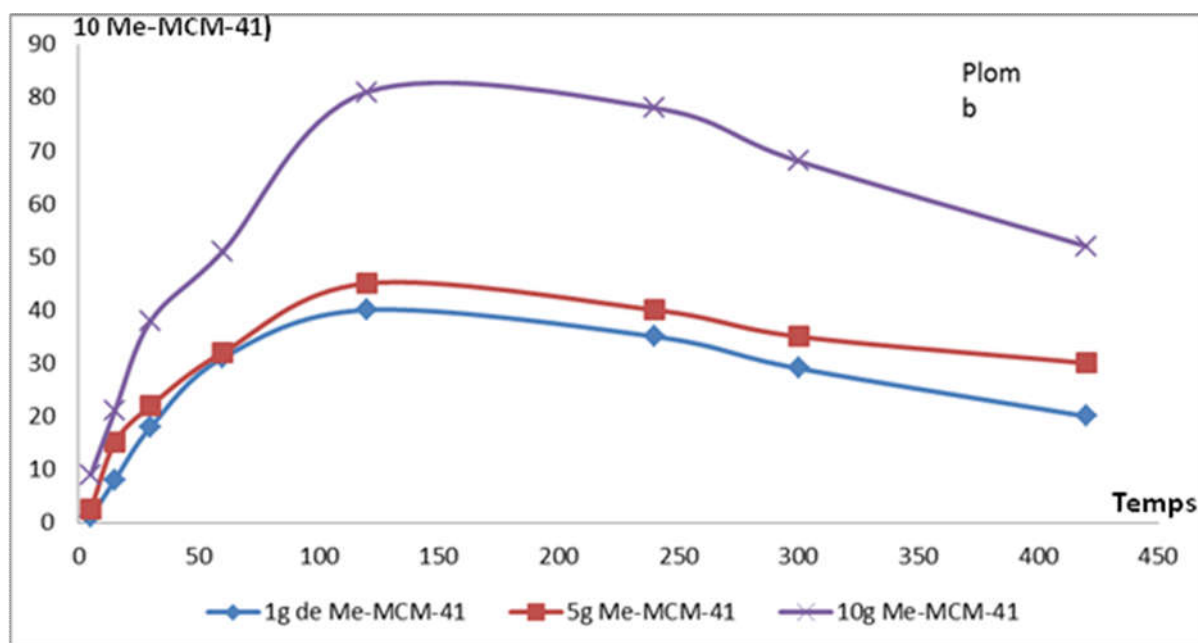
Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels ont été variés.

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

#### IV.5.EFFET DU TEMPS

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

**Figure IV.7. L'effet du temps**



**Figure IV.5. L'effet du temps**

### Résultat

Sur la figure VI.5 on peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec le temps qui se fait rapidement jusqu'à atteindre un maximum de 120 min. La diminution qui se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

### IV.6.EFFET DE LA DOSE DE La MCM-41

masse	plomb	cadmium
1	40	28
5	45	38
10	81	76

**Figure IV.8. L'effet de la dose de la MCM-41**

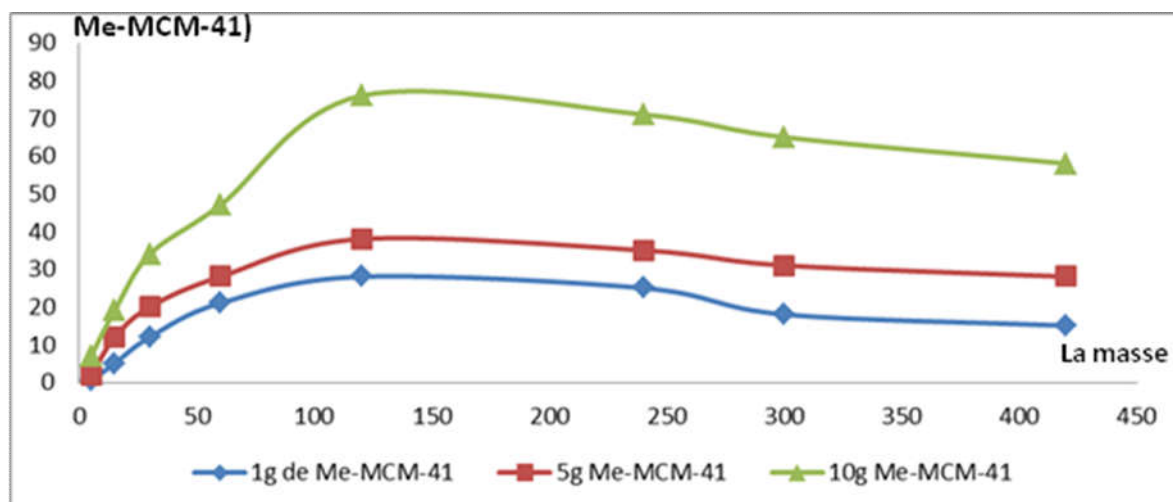


Figure IV.6. L'effet de la dose de la MCM-41

### Résultat

Sur la figure VI.6 on peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec la dose de la MCM-41 jusqu'à atteindre un maximum. La stabilité qui se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

### IV.7.EFFET DU pH

Au vu des résultats précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cadmium et du plomb sur la MCM-41 fonctionnalisées. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cadmium et du plomb. Le pH est ajusté dans une gamme de 2 à 12 et est maintenu constant durant les 20 minutes d'agitation.

La figure suivante montre l'évolution des rendements d'élimination du cadmium en fonction de la variation du pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît et atteint son maximum

vers les pH neutres. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 0.1 . Par ailleurs, ces résultats confirment que la MCM-41 possède une bonne affinité vis-à-vis du cadmium que vis-à-vis du plomb.

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

Figure IV.9 : effet du pH sur les quantités adsorbées

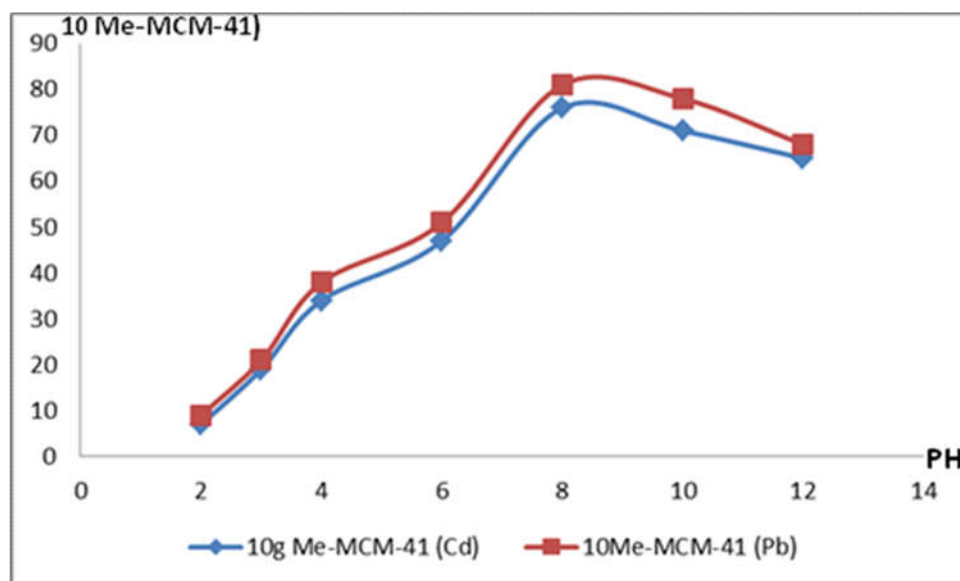


Figure IV.7: effet du pH sur les quantités adsorbées

### Résultat

Sur la figure VI.7 on peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum de 85% vers pH =8. La diminution qui

se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

## Sommaire

INTRODUCTION (plomb et Cadmium) .....	49
LES MÉTAUX LOURDS DANS LES DÉCHETS .....	49
1. La présence de métaux lourds dans les déchets.....	49
a) Les déchets industriels .....	49
b) Les déchets ménagers.....	50
2. Le traitement des métaux lourds dans les déchets.....	51
a) L'incinération.....	51
b) La thermolyse.....	54
c) Difficultés des traitements thermiques.....	55
Le plomb .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Le cadmium.....	59
Piégeage des métaux Plomb et Cadmium Par des MCM-41 fonctionnalisés....	60
IV. Caractérisation .....	60
IV. 1. Diffraction des rayons X : .....	60
IV.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> (BET) : .....	61
IV.2.2. Echantillon MCM-41 : .....	62
IV.3. Microscopie électronique à balayage : .....	64
A. Epuration des polluants en bout de chaîne .....	64
IV.4 METHODES DE DOSAGE.....	65
IV.5.EFFET DU pH.....	68
IV.6.EFFET DU TEMPS.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.7.EFFET DE LA DOSE DE La MCM-41.....	67

## Conclusion

---

### Conclusion

Au cours de notre travail, il a été possible d'adsorber des quantités non négligeables de cadmium et plomb en solution sur des solides mésoporeux type MCM-41. Les effets du temps, pH, et quantité engagée d'adsorbant révèle une bonne affinité de ces derniers vis-à-vis des cations plomb et cadmium.

On peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec le temps qui se fait rapidement jusqu'à atteindre un maximum de 120 min. La diminution qui se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

Et pour le pH on peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum de 85% vers pH =8. La diminution qui se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

Ensuite pour la quantité engagée on peut observer un phénomène d'adsorption qui augmente avec la dose de la MCM-41 jusqu'à atteindre un maximum. La stabilité qui se fait après cette valeur est due probablement à une saturation et destruction des sites préférentiels de captage d'ions.

En essayant d'optimiser ce type d'adsorption, il a été possible de mettre en valeur la correspondance entre elle et celle de Langumir. On a constaté la relation de proportionnalité entre des ceux types d'adosprtion.

### **Liste des figures**

Figure I.1: La puissance du néant: en cristaux de zéolithe, comme celui de cette illustration, les pores entre l'aluminium, de silicium et des atomes d'oxygène sont aussi importants que la structure du cristallin-même.....	1
Figure I.2. Deux zéolithes naturelles.....	2
Figure I.3. Tétraèdre $TO_4$ (soit T, Si ou Al).....	3
Figure I.4. Différents types de canaux de zéolithes.....	4
Figure I.5. Quelques types des zéolithes naturelles.....	8
Figure I.6. Quelques types des zéolithes naturelles.....	9
Figure I.7. Domaines d'application des zéolithes.....	10
Figure I.8. Sélectivité vis-à-vis des réactifs : craquage du n-heptane.....	11
Figure I.9. Mécanismes de formation des zéolithes.....	14
Figure II.1. Définition des micro-, méso- et macropores .....	17
Figure II.2. Porosité des solides en couches à piliers.....	18
Figure II.3. : Les trois phases principales formées à partir du $C_{16}TMA$ .....	19
Figure II.4. Evolution de l'organisation des molécules de surfactant selon leur concentration.....	22
Figure II.5. Modèle schématisé du mécanisme de formation de MCM-41 ...	23
Figure II.6. Schéma de silice mésoporeuse désordonnée.....	24
Figure II.7. Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agité soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité.....	28
Figure II.8. Diagramme de poudre.....	29
Figure II.9. Isothermes de sorption de $N_2$ .....	30

## Liste des figures

---

Figure II.10.a. Isothermes de sorption de N <sub>2</sub> et distributions des pores d'après la méthode DFT (b) pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% obtenus à 77°K.....	32
Figure II.11. Clichés MEB représentatifs des échantillons MCM41.....	34
Figure III.1. Classification des isothermes. ....	44
Figure IV.1. caractérisation par diffractions des rayons X.....	60
Figure IV.2. Isothermes de sorption de N <sub>2</sub> .....	61
Figure IV.3. Microscopie électronique à balayage .....	64
Figure IV.4. Procédé d'élimination batch (laboratoire).....	66
Figure IV.5. l'effet du pH.....	67
Figure IV.6. l'effet du temps.....	68
Figure IV.7. l'effet de la dose de la MCM-41.....	69

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

<b>Tableau.I.1.</b> Classification des zéolithes selon le modèle S.B.U.....	6
<b>Tableau II.1.</b> Forme de la phase micellaire en fonction de la concentration en CTAB.....	22
<b>Tableau. II.2.</b> Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.....	26
<b>Tableau II.3.</b> caractéristique porale et surface spécifique.....	33
<b>Tableau. III.1.</b> Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.....	39
<b>Tableaux IV.I MS :</b> Matière sèche.....	50
<b>Tableaux IV.2.</b> Composition physico chimique des ordures ménagères (en mg/kg de matière sèche) Sélection de quelques types de déchets.....	51
<b>Tableaux IV.3.</b> Répartition des métaux lourds dans une UIOM.....	53
<b>Tableaux IV.4.</b> Emissions atmosphériques totales de métaux lourds (Algérie 2008)....	54
<b>Tableaux IV.5.</b> Catégories de mâchefers en fonction de leur potentiel polluant.....	56
<b>Tableaux IV.6. :</b> Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-41b et MCM-41.....	62
<b>Tableaux IV.7.</b> effet du temps.....	66
<b>Tableaux IV.8.</b> effet de la dose de la mcm-41.....	67
<b>Tableaux IV.9.</b> effet du pH.....	69