







UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITE DE CARTHAGE ECOLE DOCTORALE E352 FACULTE DE SCIENCE DE BIZERTE MADIREL/LACRESNE

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Lobna ALOUI

Titre de la thèse : Synthèse de nano-adsorbant à base d'argile, application à l'adsorption de métaux lourds et de chlorophénols
Thesis title: Synthesis of nano-adsorbents based on clay, application to depollution of waste water in heavy metals and chlorophenols

Soutenue le 21/12/2017 devant le jury :

M Joël PATARIN	Directeur de recherche, IS2M Mulhouse, Rapporteur		
M Mohamed Younes KADRI	Professeur, Université de El Manar, Rapporteur		
Mme Bénédicte PRELOT	Chargée de Recherche, Université de Montpellier, Examinatrice		
Mme Malika TRABELSI-AYADI	Professeure, Université de Carthage, Examinatrice		
M Renaud DENOYEL	Directeur de recherche, Directeur de thèse, Aix Marseille		
université			
Mme Dalila BEN HASSAN CHEHIMI Professeure, Université de Carthage, Directrice de thèse			
Mme Véronique WERNERT	Maitre de conférences, Codirectrice de thèse, Aix Marseille		
université, invité			
Mme Fadhila AYARI,	Maitre de conférences, Codirectrice de thèse,		
Université de Carthage, invité			
Numéro national de thèse/suffixe local : 2017AIXM0001/001ED62			

A mes parents, A ma famille.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le Laboratoire des Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité, Électrochimie (UMR 7246 – MADIREL, Faculté des Sciences Saint Jérôme de l'Université d'Aix Marseille) et dans le laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE, Faculté de science de Bizerte de l'université de Carthage).

J'ai vécu cette aventure avec un grand plaisir, j'ai eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement, et je remercie très chaleureusement M. Renaud Denoyel et Mme Dalila Ben Hassen-Chehimi, qui m'ont accueillie aux seins de leurs Laboratoires et m'ont soutenue au cours de ce travail. Je tiens à remercier très sincèrement Mme Véronique Wernert et Mme Fadhila Ayari pour avoir co-encadré cette thèse, partagé leurs connaissances. Ma gratitude va également au collaborateur M. Oliver Shaëf, pour nos nombreux échanges, sa disponibilité, son implication dans la partie synthèse des zéolithes et le partage de ses connaissances.

J'exprime ma gratitude à M. Joël Paratin qui a accepté de juger cette thèse et d'en être le rapporteur. Je tiens à remercier M. Mohamed Younes Kadri pour sa participation au jury comme rapporteur. Je tiens à remercier Mme Bénédicte Prelot qui a accepté d'être examinatrice et membre du jury. J'exprime ma reconnaissance à Mme Malika Trabelsi-Ayadi pour accepter d'être examinatrice et

membre de jury.

Un grand merci à Carine Chassineux, pour les analyses DRX, pour sa disponibilité tout au long de ma thèse. Je remercie Amélie Demoulin pour son indispensable concours dans le lavage des conteneurs, pour son professionnalisme, son soutien pour nos diverses discussions scientifiques et autres.

Je remercie Emily Bloch pour son implication dans la partie adsorption en phase gazeuse de cette thèse, sa disponibilité et son aide, Sandrine Bourrelly pour son aide pour les analyses thermogravimétriques, Laurence Tortet pour son aide et sa disponibilité pour les analyses infra rouge ainsi que Vanessa Coulet, Isabelle Beurroies pour les aides et la gentillesse. Je tiens également à remercier Gregory Excoffier et Pierre Coulon pour leurs disponibilités et leurs aides dans les analyses d'absorption atomique. Merci en particulier à M. Riadh Ternane pour sa disponibilité et ses aides administratives.

Je voudrais remercier toutes les deux équipes du MADIREL et LACReSNE : Docteurs, doctorants, ingénieurs, techniciens et personnels administratifs, qui ont de manière directe ou indirecte,

contribué à l'aboutissement de ce travail. J'ai une pensée très forte à mes collègues, les thésards André, KhacLong, Wei, Ritu, Pierre, Soumaya, Selma, Alexandre, Virginie, Kasia.

Enfin, ma dernière pensée revient à ma famille, mon père, ma mère, mon frère, mes sœurs et mes amis qui m'ont soutenue, supportée aux moments de doute. Malgré l'éloignement géographique, vous avez toujours été là...

Résumé

La pollution des eaux usées par les éléments métalliques présents à l'état de traces et les cholorophénols pose un problème majeur pour l'environnement et la santé humaine. Cette étude concerne la synthèse d'argiles organophiles et de zéolithes à partir d'argiles naturelles prélevées en Tunisie et leurs applications pour l'adsorption respectivement des chlorophénols et des cations métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+}).

Sur le plan de la synthèse d'argiles organophiles, une argile de type smectitique a été modifiée en utilisant le tensio-actif HDTMA. Cette argile organophile a été utilisée pour l'adsorption du 3-chlorophénol et du 4-chlorophénol. L'étude des isothermes et de la calorimétrie d'adsorption ont prouvé l'efficacité de cette argile organophile pour l'adsorption des deux chlorophénols.

Des zéolithes ont été préparées à partir d'une argile naturelle composée de kaolinite, d'illite et de quartz. L'argile est calcinée une première fois à 650°C puis une seconde fois à 650 °C en présence d'une solution de soude à différentes concentrations en présence ou non de CO₂. Le précurseur subit ensuite un traitement hydrothermal pendant 4, 21 ou 28 jours à haute pression (1 kbar) à différentes températures. En variant la température, le temps de synthèse, la taille des conteneurs et la quantité de NaOH, différents types de zéolithe de plus ou moins grande pureté ont été synthétisées. Ces zéolithes ont été utilisées pour l'adsorption des éléments métalliques tels que la cadmium (Cd²⁺) et le plomb (Pb²⁺). Les cinétiques et les isothermes d'adsorption de Cd²⁺ et Pb²⁺ sur les zéolithes synthétisées (CAN, ANA, mélange Faujasite (FAU), néphéline et quartz), une cancrinite naturelle, une zéolithe commerciale (FAU 13X) et l'argile de départ ont été étudiées à 25°C en utilisant la méthode des restes. Une étude calorimétrique a été faite pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'adsorption. La cinétique d'adsorption est très rapide. Une meilleure affinité est obtenue pour les zéolithes.

Abstract

This study concerns the synthesis of zeolites and organophilic clays from clay and their applications for the adsorption of metallic elements (Pb^{2+} , Cd^{2+}) and chlorophenols.

In terms of the synthesis of organophilic clays, a smectite clay was modified using the HDTMA surfactant. This organophilic clay was used for the adsorption of 3-chlorophenol and 4-chlorophenol. The study of isotherms and adsorption calorimetry have proved the effectiveness of this organophilic clay for the adsorption of the two chlorophenols.

By hydrothermal high-pressure synthesis of zeolites, from natural clay composed of a fraction of kaolinite, illite and quartz, two types of zeolites were synthesized with good purity, a cancrinite (CAN) type zeolite and the other analcime (ANA) type; other type of zeolite was synthesized such as faujasite 13X but the purity and reproducibility was limited.

These three types of zeolite (CAN, ANA and FAU 13X) were tested for the adsorption of Pb (II) and Cd (II). A better affinity of the zeolites synthesized than the starting clay with respect to the two metallic cations (Pb (II) and Cd (II)). The study of the adsorption kinetics of Pb (II) and Cd (II) showed rapid adsorption of the two metallic cations studied on the different types of zeolites. The results proved that the synthesized zeolites were a very promising materials for the adsorption and removal of heavy metals in water.

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1. Introduction	16
I.2. Généralités sur les traces d'éléments métalliques et les chlorophénols	18
I.2.1. Généralités sur les éléments trace métalliques	18
I.2.1.1. Principales sources des éléments métalliques	19
I.2.1.2. Cadmium	21
I.2.1.3. Plomb	22
I.2.1.4. Toxicité du cadmium et du plomb	22
I.2.1.5. Comportement des ETM (Plomb et Cadmium) dans les milieux aqueux	23
I. 2.2. Généralité sur les chlorophénols	25
I.2.2.1. Sources des chlorophénols	25
I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol	26
I.2.2.3. Toxicité des 3-chlorophénol et 4-chlorophénol	26
I.3. Méthodes de dépollution des eaux usées	27
I.3.1. Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide	27
I.3.2.1. Précipitation	
I.3.2.2. Complexation	
I.4.Généralités sur l'adsorption	29
I.4.1. Adsorption en systèmes fermés	
I.4.1.2. Isotherme d'adsorption	29
I.4.1.3. Différents types d'isothermes d'adsorption	

I.4.1.4. Modélisation des isothermes	31
I.4.1.5. Thermodynamique d'adsorption en phase liquide	31
I.4.1.7. Facteurs influençant l'adsorption des ETM et les chlorophénols	33
I.5. Adsorbants utilisés pour la dépollution des eaux usées	35
I. 5.1. Les argiles	35
I.5.1.1. Structure et classification	35
I .5.1.2. Différentes familles d'argiles	37
I.5.2. Argiles organophiles	41
I.5.3. Les tectosilicates	43
I.5.4. Les zéolithes	44
I.5.4.1. Les différentes familles des zéolithes	46
I.6. Synthèse hydrothermale des zéolithes	52
I.6.1. Principe de synthèse hydrothermale à haute pression	53
I.6.2. Mécanisme de formation des zéolithes à partir d'une phase solide en milieu hydroth	nermal
	54
I.6.2.1. Formation des espèces neutres en solution	55
I.6.2.2. Formation des germes (nucléation) par condensation des espèces de charge null	e55
I.6.2.3. Cinétique de croissance	55
I.6.2.4. Vieillissement	57
I.6.3. Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes	57
I.6.3.1. La température et la durée de synthèse	57
I.6.3.2. La nature des réactifs et la composition du mélange	58
I.6.3.3. L'agent minéralisateur	58
I.6.3.4. Nature et rôle des agents structurants (Template)	59
I.6. 3.5. L'agitation (Homogénéisation)	59

I.6.3.6. Rôle de l'hétéro-élément	
I.7. Synthèse de zéolithes à partir d'argile	60
I.7.1. Influence de la nature des phases argileuses	61
I.7.2. Influence de la quantité de NaOH	61
I.7.3. Influence du p H	61
I.7.4. Influence de la température de synthèse	61
I.8. Matériaux pour l'adsorption des ETM et des Chlorophénols	
I.8.1. Adsorption sur les argiles	
I.8.2. Adsorption sur le charbon actif	
I.8.3. Adsorption sur les zéolithes	
I.8.4. Adsorption des chlrophénol sur les argiles organophiles	
I.9. Conclusion	
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales	
Introduction	
II.1. Purification des échantillons	
II. 2. Méthodes de caractérisation des matériaux	70
II.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	
II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X	71
II.2.1.2. Conditions opératoires	
II.2.1. 3. Identification des différentes espèces argileuses par DRX	74
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	
II.2.3. Microsonde électronique	
II.2. 4. Spectroscopie Infrarouge(IR)	
II.2.5. Analyses thermiques et gravimétriques	
II.2.6. Manométrie d'adsorption de diazote	

II.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption physique	79
II.2.6.2. La méthode BET	81
II.2.7. Spectroscopie UV-visible	
II .2.8. Spectroscopie d'absorption atomique	
II.2.9. Microcalorimétrie d'adsorption	
II.2.9.1. Appareil utilisé	84
II.2.9.2. Mode opératoire et principe	86
II.2.9.3. Détermination des enthalpies d'adsorption	87
II.2.10. Zétamétrie	
II.3. Protocole de synthèse d'argile organophile	90
II.4. Protocole de synthèse des zéolithes à partir d'argile	91
II.5. Expériences d'adsorption en phase liquide	95
Calcul des quantités adsorbées :	96
II.5.1. Expériences d'adsorption des ETM	97
Etalonnage des solutions	97
II.5.2. Expériences d'adsorption des chlorophénols	
II.6. Caractérisation des échantillons d'argiles étudiés et synthèse d'argiles organop	hiles101
II.6. 1. Caractérisation des échantillons d'argiles étudiés	
II.6.1. 1. Composition minéralogique	101
II.7.1.2. Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF)	103
II.7.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	105
II.7.1.4. Caractérisation de la texture des argiles étudiées (Méthode BET)	106
II.7.1.5. Zétamétrie	107
II.7.2. Caractérisation des argiles organophiles	
II.7.2.1. Diffraction des rayon X	108

II.7.2. 2. Spectroscopie IRTF	
II.7.2.3. Analyse (ATG)	110
II.7.2.4. Caractérisation de la texture des argiles organophiles (Méthode BET)	111
II.7.3. Conclusion	112
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des zéolithes	
III. 1. Introduction	115
III. 2. Synthèse des zéolithes en présence de CO ₂	116
III. 2.1. Préparation des précurseurs	116
III. 2.2. Synthèse et caractérisation des zéolithes	117
III.2.3. Synthèse des FAU 13X, ANA, CAN à partir d'argile en présence de CO conteneurs de petite taille	D ₂ dans des
III.2.3.1. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 1	118
III.2.3.2. Synthèse des zéolithes avec un rapport NaOH/HC égale à 0.66	
III.2.3.3. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 4	127
III.2.3.4. Effet de taille des conteneurs	134
III.3. Synthèse des FAU 13X, ANA, CAN à partir d'argile en absence de CO ₂	
III. 3.1. Préparation des précurseurs	138
III. 3.2. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 0.33	139
III.3.2.1. Effet de la durée de synthèse et de la température	
III. 3.3. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 0.66	140
III.3.3.1. Effet de durée de synthèse et de température	140
III. 3.4. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 1	141
III.3.4.1. Effet de durée de synthèse, de température et CO ₂	141
III. 3.5. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 4	145
III.3.5.1. Effet de durée de synthèse, température et CO ₂	145
III.4. Conclusion	147

Introduction	148
IV.1. Adsorption de Pb (II) et Cd (II)	148
IV.1.1. Cinétique d'adsorption	148
IV.1.2. Isotherme d'adsorption	150
IV.1.3. Modélisation des isothermes :	155
IV.1.3.1. Adsorption de Pb(II)	156
IV.1.3.2. Adsorption de Cd(II)	157
IV.1.3.3. Conclusion	157
IV.1.4. Mécanisme et calorimétrie d'adsorption	158
IV.1.4.1. Mécanisme d'adsorption sur les argiles	158
IV.1.4.2. Calorimétrie d'adsorption sur les argiles	160
IV.1.4.3. Mécanisme d'adsorption sur les zéolithes	161
IV.1.4.3. Calorimétrie d'adsorption sur les zéolithes	163
IV.2. Adsorption du 3-Chlorophénol et 4-Chlorophénol	166
IV.2.1. Cinétique d'adsorption	166
IV.2.2. Isotherme d'adsorption	167
IV.2. 3. Mécanisme d'adsorption	169
IV.2.4. Calorimétrie d'adsorption	170
IV.3. Conclusion	171
Conclusion générale	172
Références bibliographiques	175
Annexes	2001

Chapitre IV : Etudes de l'adsorption des ETM et des chlorophénols

Introduction générale

Introduction générale

Depuis longtemps la pollution industrielle et urbaine a engendré une dégradation environnementale progressive du milieu naturel. Qu'il s'agisse de l'air, de l'eau ou du sol, ce phénomène représente une menace pour notre vie et demande beaucoup d'effort pour remédier à cette situation et éviter sa prolifération. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés plus efficaces et satisfaisants.

Les industries des peintures, de décapage, de traitement des métaux, de pesticides et de batteries électriques constituent l'un des secteurs les plus consommateurs d'eau. C'est ainsi que les eaux rejetées, après leur usage industriel, sont très variées dans leur composition, leurs quantités et leurs impacts et présentent un risque de pollution lié aux produits chimiques toxiques qu'elles contiennent. Dans ce contexte nous pouvons citer la pollution des eaux par les traces d'éléments métalliques qui présentent une grande préoccupation des chercheurs de nos jours vu leur toxicité, mais nous pouvons aussi citer la pollution par certains produits organiques tel que les chlorophénols qui présentent d'importants effets néfastes sur la santé.

La gravité des problèmes environnementaux se fait de plus en plus sentir ces dernières années. Plusieurs recherches ont comme objectif de développer des méthodes et techniques telles que l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc...pour remédier aux problèmes liés à la pollution de l'eau, de l'air et du sol.

L'adsorption est une technique très efficace pour la dépollution des eaux usées et elle est souvent utilisée dans les procédés de purification des effluents industriels.

Cependant sa performance et son efficacité dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant ainsi que de son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc... Par conséquent ceci a encouragé les chercheurs à développer et à améliorer les capacités d'adsorption à partir de supports solides tels que les minéraux argileux, qui sont reconnus depuis longtemps pour leur pouvoir adsorbant. Par ailleurs vu leur forte imperméabilité les argiles sont aussi souvent utilisées comme barrière antipollution dans des sites de stockage des déchets urbains.

Introduction générale

La Tunisie par sa constitution géologique possède d'importants gisements d'argiles qui ont un grand potentiel d'application. Dans les régions du sud tunisien, les sols susceptibles de contenir des argiles gonflantes de type 2:1 (smectites) possèdent des capacités de rétention élevées. Dans la région du nord les sols sont riches en argile de type kaolinite. Dans le cadre de cette étude nous utilisons deux échantillons d'argiles de compositions différentes venant de ces deux régions.

L'objectif principal de notre étude, qui est inscrit dans la continuité des travaux de recherche du laboratoire LACReSNE de l'université de Carthage (Tunisie) et du laboratoire MADIREL de l'université d'Aix Marseille, est d'améliorer les pouvoirs d'adsorption des argiles en les utilisant comme réactifs pour la synthèse de nouveaux adsorbants. Nous nous intéressons plus précisément à la synthèse de matériaux plus efficaces pour l'adsorption d'éléments métalliques et de chlorophénols.

L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier l'argile en intercalant des tensio-actifs, cationiques à longues chaînes, dans l'espace interlamellaire pour donner un caractère hydrophobe et organophile aux argiles. Dans une deuxième étape nous avons utilisé l'argile comme source de silicium et d'aluminium pour la synthèse de différents types de zéolithe (Fau 13X, ANA et CAN). Dans cette deuxième étape nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la synthèse des zéolithes, tel que la température, les concentrations des réactifs, le temps de synthèse et la présence de carbonates. Sur ces différents matériaux nous avons essayé de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et de chercher les conditions optimales d'adsorption.

L'adsorption d'ions métalliques et de chlorophénols a été étudiée par la méthode des restes. Notre intérêt est porté sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent les phénomènes liés à l'adsorption tel que le phénomène d'échange ionique, la précipitation, l'adsorption, l'absorption, la complexation. Bien qu'un certain nombre de travaux aient été effectués sur le sujet, la description des mécanismes d'adsorption reste mal définie ou mal connue. Le plan de ce manuscrit de thèse se présente de la manière suivante :

Nous commencerons par un chapitre bibliographique présentant d'abord les métaux lourds étudiés (leurs caractéristiques et leur toxicité), les argiles (structure, propriétés) et les zéolithes : définition, historique, synthèse notamment à partir d'argiles. Une partie importante sera consacrée à l'étude des paramètres influençant la synthèse des zéolithes.

Introduction générale

Le deuxième chapitre détaillera les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation mises en œuvre durant la thèse ainsi que les techniques utilisées pour étudier l'adsorption des différents polluants.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différentes caractéristiques des deux échantillons d'argile utilisés dans notre étude, ainsi que la synthèse et la caractérisation d'argile organophile à base du tensioactif (1-hexadecyl) trimethylammonium (HDTMA) bromide [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃Br]. Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses hydrothermales. Trois types de zéolithes ont été obtenus, nommés respectivement Faujasite (13X) FAU13X, Analcime (ANA) et Cancrinite (CAN) avec la présence de certaines phases secondaires. La démarche d'optimisation de synthèse, l'effet de température, du temps, de la quantité de précurseurs, les analyses et la structure de ces trois zéolithes seront détaillés dans ce chapitre.

Enfin, le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de l'adsorption de plomb (Pb^{2+}) et cadmium (Cd^{2+}) par ces différentes zéolithes synthétisées et par les argiles de départs, et de deux autres polluants organiques,3-chlorophénol et 4-chlorophénol, par l'argile organophile. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des isothermes d'adsorption, des cinétiques d'adsorption ainsi qu'à l'étude des interactions par microcalorimétrie.

I.1. Introduction

De nos jours la mondialisation de l'industrialie augmente de plus en plus. Certaines industries sont préférablement installées dans le tiers monde vu que la main d'œuvre y est moins chère. Citons l'exemple de la Tunisie où le nombre des entreprises industrielles présentes en juillet 2017 est de l'ordre de 5 472 usines (tableau. I.1.) qui se répartissent essentiellement dans la région du grand Tunis et du Sahel. Ces industries sont généralement des industries de peintures, textiles, décapage, traitement des métaux, pesticides, batteries électriques, métallurgie etc. Ces industries constituent l'un des secteurs les plus consommateur d'eau. L'eau est employée en industrie dans plusieurs activités dont principalement le refroidissement, le lavage, la coloration etc., ainsi que dans l'industrialisation de plusieurs produits. Les eaux rejetées, après leur usage industriel présentent un risque de pollution.

Tableau.I.1. Répartitions des entreprises industrielles tunisienne juillet 2017 (Source : Agence de Promotion de l'Industrie et de l'Innovation - Juillet 2017)¹

Secteurs	2017
Industries agro-alimentaires (IAA)	1086
Industries des matériaux de construction céramique et verre (IMCCV)	431
Industries mécaniques et métallurgiques (IMM)	652
Industries électriques, électroniques et de l'électroménager (IEE)	358
Industries chimiques (ICH)	573
Industries textiles et habillement (ITH)	1636
Industries du bois, du liège et de l'ameublement (IB)	199
Industries du cuir et de la chaussure (ICC)	238
Industries diverses (ID)	299
Total	5472

La présence des éléments métalliques et des chlorophénols dans un grand nombre de rejets véhiculés par les effluents industriels, constitue un problème majeur pour la santé de l'être humain et pour l'environnement.

Les principales menaces pour la santé humaine découlant de ces polluants sont associées à l'exposition au plomb, au cadmium, au mercure et aux chlorophénols. Ces derniers ont été largement étudiés et leurs effets sur la santé humaine régulièrement examinés par des organismes internationaux tels que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). D'une manière générale, il est

possible d'améliorer des procédés industriels qui peuvent limiter la pollution de l'air et de l'eau causée par l'industrie, par exemple un procédé qui limite la quantité des produits chimiques dans les effluents gazeux et aqueux et dans les déchets est présenté dans la figure. I.1.



*Figure. I. 1. Procédé de fabrication industriel*²

Selon Bliefert, Perraud ² il est possible de développer un procédé qui fonctionne avec la plus faible quantité d'énergie ce qui est plus avantageux pour l'environnement et aussi plus économique. Malgré leurs effets néfastes sur la santé qui sont connus depuis longtemps, les traces d'éléments métalliques (ETM) ont été utilisés par des humains pendant des milliers d'années. L'exposition aux ETM augmente de plus en plus dans certaines régions du monde, et plus précisément dans les pays moins développés, alors que les émissions ont été limitées dans la plupart des pays développés au cours du dernier siècle. A l'échelle mondiale les USA consacrent les dépenses les plus importantes pour la protection de l'environnement ². Dans ce contexte on peut citer l'exemple de la France qui a consacré 28,8 milliards d'euros (1,9% du PIB) en 2002 pour la protection de l'environnement².

Un grand nombre de travaux de recherches, concernant les méthodes d'élimination et de récupération des ETM et des chlorophénols présents dans les eaux usées ont été développées par plusieurs laboratoires et des stations d'épurations ont été installées dans différents pays.

Avant d'aborder les différentes méthodes de purification et de présenter le phénomène d'adsorption qui est l'objet de ce travail et l'une des techniques les plus fiables pour l'élimination des ETM, il est nécessaire d'énumérer et de discuter les principales sources émettrices de ces espèces polluantes ainsi que les effets qu'elles peuvent avoir sur l'être humain et sur l'environnement.

I.2. Généralités sur les traces d'éléments métalliques et les chlorophénols

I.2.1. Généralités sur les éléments trace métalliques

Il existe plusieurs définitions du terme « métal lourd », ou traces d'éléments métallique (ETM), les métaux sont souvent caractérisés et distingués des non-métaux par leurs propriétés physiques, la capacité de conduire la chaleur et la résistance électrique³. Certains auteurs définissent les métaux lourds comme étant tous les métaux ayant une masse volumique importante c'est à dire supérieure à 5 g.cm^{-3 4}. Le terme «métaux lourds» a été utilisé pendant plusieurs années, par exemple par Phipps⁵, et par Van Loon et Duffy⁶, mais des propositions sont faites pour le remplacer par d'autres notions dites « biologiquement et chimiquement significative » selon Nieboer et Richardson⁷. En effet, le terme « métaux lourds» désigne tout métal qui a une densité élevée, mais cette propriété physique n'a pas de sens dans le contexte de la toxicité des plantes et autres organismes vivants. Les plantes ne peuvent pas absorber les métaux dans leur forme élémentaire (état de valence de 0). Les métaux ne sont disponibles qu'en solution sous forme ionique et plus ou moins complexés. Une fois qu'un tel composé chimique est formé la densité de métal ne joue aucun rôle. Selon Helwig Hohl and Ajit Varma $(2010)^3$ il y a aucune corrélation entre la densité d'un métal et ses effets physiologiques ou toxicologiques, ou même ses propriétés chimiques. Quelle que soit sa définition, elle couvre toujours un groupe de composés potentiellement toxiques tels que (Hg, Pb, Cd), et parfois on inclut dans cette catégorie certains éléments toxiques comme l'arsenic qui est un élément non métallique, c'est pour que cela cette notion « métaux lourds » est souvent discutée. Duffus indique dans son document⁸ « heavy metals a meaningless term » diffusé sur le site de

l'IUPAC en 2002 que le terme «métal lourd» n'a jamais été défini par un corps autorisé tel que l'IUPAC. Il a indiqué également que cette appellation n'est pas scientifique et ni juridique car aucune relation ne peut être trouvée entre la densité (Gravité spécifique) et l'un des différents concepts physico-chimiques qui ont été utilisés pour définir «métaux lourds» et la toxicité ou l'écotoxicité attribuée aux «métaux lourds».

Souvent le terme « éléments traces métalliques (ETM) ou traces d'éléments métalliques « est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement ⁹ et sous des formes chimiques très diverses.

- D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

- D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une masse volumique supérieure à 5 g.cm⁻³, selon Morris¹⁰ en 1992, 6 g.cm⁻³, selon Thornton¹¹ et al en 1995 et 3.5-5 g/cm³, selon Falbe et al¹² en 1996
- D'un point de vue biologique, on peut classer les métaux lourds en métaux essentiels et métaux toxiques selon leurs effets physiologiques et toxiques.

Les métaux essentiels se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques¹³. Lorsque la concentration dépasse un certain seuil, *c*es éléments peuvent devenir toxiques, nous citons l'exemple du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe), cobalt (Co), manganèse (Mn), chrome (Cr), molybdène (Mo), sélénium (Se), nickel (Ni), Vanadium (V), Titane (Ti), Arsenic (As)... Par exemple, le zinc est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides, mais à des concentrations de l'ordre du milli molaire il devient toxique¹⁴.

<u>Les métaux toxiques</u> ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration^{15,16}. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule, c'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) et de l'antimoine (Sb)¹⁷.

Les métaux entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent dans de nombreuses applications telles que l'agriculture, les industries chimiques et pharmaceutiques etc..... Dans la suite de la thèse nous utiliserons le terme d'éléments traces métalliques (ETM) ce qui signifie les éléments métalliques présents à l'état de traces.

I.2.1.1. Principales sources des éléments métalliques

D'une manière générale, on distingue deux principales sources des ETM.

I.2.1.1. 1. Sources naturelles

Les ETM sont présents dans l'eau, l'air et les sols et par bioaccumulation dans les plantes et les organismes vivants. Ils peuvent devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités élevées dans les organismes vivants.

I.2.1.1.2. Sources industrielles et agricoles

Les sources industrielles et agricoles des ETM sont diverses, on peut citer notamment les effluents industriels du traitement de surface (peinture, pigments...), les effluents d'extractions minières.

D'une manière générale on peut résumer les principales sources industrielles des ETM dans le tableau suivant :

Domaines d'utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr,
	Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb , Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb , Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn,
	Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb , Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb , Cd

Tableau. I. 2. Sources industrielles et agricoles des ETM présents dans l'environnement¹⁸

Dans notre étude on s'intéresse au plomb et au cadmium qui sont parmi les ETM les plus toxiques et qui sont fortement utilisés dans l'industrie. Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisateur pour les matières plastiques, et pigment pour les émaux. Nous pouvons prendre à titre d'exemple le chlorure de cadmium (CdCl₂) qui est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, l'oxyde de cadmium (CdO) est utilisé principalement pour la fabrication de batteries nikel-cadmium, le sulfate de cadmium (CdSO₄) est utilisé comme produit de base dans la fabrication de pigments et comme stabilisateurs pour matières plastiques, le sulfure de cadmium (CdS) est utilisé principalement dans les pigments, et plus précisément les pigments fluorescents et phosphorescents, parfois il est utilisé comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux.

Le plomb aussi est un ETM qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures, les pesticides¹⁹ et

la fabrication des accumulateurs qui représente sa principale utilisation. Il est beaucoup utilisé dans les batteries électriques, les réacteurs nucléaires²⁰, comme additif antidétonant dans les essences, dans la sidérurgie, les industries de décapage et de traitement des métaux. Il est produit par l'incinération des déchets, la combustion du bois, les cimenteries²⁰.

Vu la toxicité connue du plomb et du cadmium et la diversité de leurs sources, nous nous sommes intéressés dans ce qui suit à ces ETM, leurs toxicités et les différentes techniques d'éliminations de ces ETM des eaux des rejets industriels.

I.2.1.2. Cadmium

Le cadmium a été découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que les 4 chimistes allemands (Friedrich Strohmeyer, Karl S.L. Hermann, M. Karsten et W. Meissner) le préparent pour la première fois. Il est considéré comme le métal du XX^e siècle car 65 % de la production mondiale ont été réalisés lors de cette période et c'est dans cette période que sa grande toxicité a été remarquée.

Le cadmium peut être assimilé facilement par les plantes^{21,22}. En 2000 Backer et al ont monté que le cadmium est un hyper-accumulateur dans certaines plantes où il peut s'accumuler jusqu'à 100mg/Kg ^{22,23}. Le cadmium chauffé peut réagir avec les gaz²⁴ à savoir le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, l'oxygène, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO₃), des hydroxydes (Cd(OH)₂), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl₂).

Lors de l'ébullition du cadmium (T=765°C), il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. L'état le plus stable du Cd dans la nature est le Cd²⁺, qui permet une grande solubilité des lipides, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du Zn: le Cd remplace le Zn dans de nombreuses réactions enzymatiques.

I.2.1.2.1. Propriétés physico-chimiques

C'est un élément ductile, malléable et qui résiste à la corrosion atmosphérique, très utilisé pour le revêtement de protection pour les métaux ferreux, la fabrication des accumulateurs au nickelcadmium. Le cadmium de symbole Cd et de numéro atomique 48 est un métal de transition, il se situe sur le tableau périodique au groupe 12, période 5, bloc d. Sa masse volumique est de 8650 kgm⁻³. Son rayon de covalence est 141 pm et son rayon de Van der Waals est de 158 pm. Le cadmium est récupéré, comme sous-produit, lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre.

Il entre dans la composition de certains alliages afin d'abaisser leurs points de fusion et d'autres pour leur donner des propriétés d'antifriction.

Il s'oxyde très peu à la température ambiante et brûle dans l'air en donnant de l'oxyde anhydre CdO, il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du cadmium est de 112.4 g mol⁻¹. Il fond à 320°C et bout à 767°C.

I.2.1.3. Plomb

Le plomb a son numéro atomique égal à 82, sa masse atomique égale à 207,2 g.mol⁻¹, sa température de fusion est 327°C et sa température d'ébullition est 1755 °C. Il est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère.

Le plomb est l'un des métaux les plus mesurés dans l'environnement²⁵, en Tunisie on remarque une grande augmentation du concentration de plomb surtout dans les régions où sont installées les zones industrielles tel que : lagune de Bizerte-émissaire, lagune de Bizerte-Menzel Jemil, et le canal de navigation de Tunis ^{26,27}.

I.2.1.3.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

C'est un élément chimique métallique de couleur gris bleuâtre, de symbole Pb, rarement disponible à l'état natif, le plomb est très souvent associé au zinc dans les minerais.

Le plomb est principalement émis par le secteur industriel. Le plomb peut pénétrer dans l'eau (potable) lors de la corrosion des tuyaux, ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide.

I.2.1.4. Toxicité du cadmium et du plomb

Connue depuis les années 50 par sa toxicité, très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), l'organisation mondiale de la santé, a fixé la valeur limite de cadmium dans l'eau potable 0.003 mg/L²⁸. Chez l'Homme, il provoque des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension²⁹. Le cadmium est aussi considéré comme un agent tératogène et carcinogène, il a été classé dans la catégorie1 « cancérogène pour l'homme « par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) ; il provoque également l'endémie **Itaï-Itaï,** maladie apparut en 1950 au Japon qui se traduisait par une atteinte rénale très importante associée avec une ostéoporose (déminéralisation et fragilisation des os) et des symptômes d'ostéomalacie (déminéralisation et déformation des os)

A long terme le plomb contribue à une maladie appelée « saturnisme ». Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire³⁰. A forte dose, le plomb entraine des troubles neurologiques, rénaux et hématologiques. Chez l'enfant, il peut entraîner des troubles du développement cérébral, avec des difficultés d'apprentissage scolaire et des perturbations psychologiques.

A forte dose, le plomb perturbe le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur les systèmes nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire, ...) et à long terme sur la fertilité des hommes.

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neuro-comportementaux durables).

D'autre part, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) l'a classé avec ses dérivés inorganiques dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigènes pour l'homme).

I.2.1.5. Comportement des ETM (Plomb et Cadmium) dans les milieux aqueux

Dans les milieux aqueux le plomb et le cadmium sont stables avec leurs degrés d'oxydation (+II), mais leurs cations métalliques peuvent être sous des formes hydratés ou complexés $[Me(H_2O)_n]^{2+}$; en milieux aqueux l'ion Pb²⁺ s'hydrolyse facilement³¹.

D'une manière générale, un cation divalent M²⁺et de nombre de coordination n, peut s'hydrolyser pour former des complexes hydratés, cette réaction s'écrit :

$$M^{2+} + nH_2O$$
 $M(H_2O)_n^{2+}$
 $M(H_2O)_n^{2+}$ $MOH(H_2O)_{n-1} + H^+$

Pour n=1, la réaction s'écrit :



La libération des protons entraîne la diminution de pH de la solution aqueuse ; cette diminution dépend aussi du degré d'hydrolyse du métal³².

En présence de carbonates, des complexes carbonatés se forment pour des valeurs de pH supérieures à 6. Cependant pour des valeurs de pH inférieures à 6, l'ion Pb²⁺devient prédominant

et on le retrouve dans la majorité des rejets liquides³³. La figure. I.2. présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Pb²⁺ hydroxylées en fonction du pH.



Figure. I.2. Diagramme de spéciation des complexes de plomb présents dans des solutions aqueuses ³².

En fonction du pH de la solution, le Cd^{2+} en solution aqueuse peut former diverses espèces ou hydro-complexes (figure I.3). Le diagramme montre qu'à un pH inférieur à 7, l'ion Cd^{2+} prédomine et aux valeurs de pH au-dessus de 8, le cadmium commence à précipiter sous forme de $Cd(OH)_2$. A pH 8, la distribution des espèces est d'environ 90% Cd^{2+} et 10% $Cd(OH)^+$.



Figure. I. 3. Diagramme de spéciation des complexes de cadmium présents dans des solutions aqueuses³⁴

I. 2.2. Généralités sur les chlorophénols

Les chlorophénols sont actuellement très répandus dans l'environnement à cause des rejets des eaux usées et aussi dans les environnements naturels. Ces composés ont été utilisés pour une large gamme d'usages domestiques, agricoles et industriels depuis longtemps. Leurs présences dans l'eau est une conséquence de leur utilisation dans un variété de procédés industriels tels que le bois, la fibre, la peinture et les conservateurs en cuir, pour la fabrication de pesticides et de résines ainsi que pour la désinfection de l'eau³⁵. Les chlorophénols causent de problèmes environnementaux, en raison de leur toxicité élevée, forte émission d'odeurs, persistance dans l'environnement et propriétés cancérogènes³⁶. Ainsi, il est important d'empêcher leur libération dans l'environnement et d'étudier les méthodes pour leur retrait des sites contaminés.

Dans le cadre de cette thèse on s'intéresse à l'étude de l'adsorption de 3-chlorophénol et 4chlorophénol en raison leurs présences dans les eaux industrielles.

I.2.2.1. Sources des chlorophénols

La contamination de l'eau par les chlorophénols peut provenir de la décomposition d'autres produits chimiques. Certains chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution³⁵. Les 4-chlorophénol et 3-chlorophénol sont parmi les chlorophénols les plus souvent identifiés dans les eaux usées en Tunisie^{37–40}.

Ces composés entrent dans la composition de produits pharmaceutiques, de colorants ou de dérivés des chlorophénols. Nous les trouvons aussi dans les pesticides, dans les résidus de combustion (ou

de chloration) du bois et d'incinération des ordures ménagères, et les résidus de chloration des eaux usées.

Le 4-chlorophénol est ou a été utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de colorants et de médicaments et comme dénaturant de l'alcool. Il est aussi utilisé pour produire du 2,4dichlorophénol et un germicide le 4-chlorophenol-o-cresol.

Le 3-chlorophénol est utilisé comme intermédiaire de synthèse pour la production de substances organiques.

I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol

Les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, dont le point de fusion est à 9°C. La plupart des chlorophénols sont solubles dans l'eau mais leur solubilité est faible pour certains. Dans le tableau I.3. nous présentons certaines propriétés physico-chimiques des deux chlorophénols étudiés dans le cadre de cette thèse.

Adsorbat	Masse molaire g/mol	Solubilité dans l'eau g/L	рКа
3-Chlorophénol	128,555	26,0	9,1
CL			
4-Chlorophénol	128,555	27,0	9,1 à 9,6
СІ			

Tableau.I.3. Propriétés du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol

I.2.2.3. Toxicité des 3-chlorophénol et 4-chlorophénol

Comme les ETM, les chlorophénols présentes des effets néfastes sur la santé de l'être humain, ces composés sont rapidement absorbés par ingestion ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins et, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux.

Les effets toxiques des chlorophénols sont proportionnels à leur degré de chloration. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse, des convulsions et des évanouissements⁴¹.

Selon CIRC les chlorophénols pourraient être cancérogènes pour l'homme, ils sont classés dans la catégorie 2B.

I.3. Méthodes de dépollution des eaux usées

Tenant compte de l'hétérogénéité de la composition des rejets industriels en polluants, une chaine de traitement qui garantit l'élimination de polluants par étapes successives est nécessaire. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles dans l'eau par dessablage, dégrillage, déshuilage... suivie d'un traitement physico-chimique qui assure la séparation solide-liquide. Généralement les techniques de dépollution des eaux usées riches en ETM et en chlorophénols interviennent en deuxièmes étapes, ces procédés se divisent en deux types :

4 Physique : Méthode de précipitation (coagulation, floculation, ...)

Adsorption, osmose inverse, filtration, ...

4 Chimique : Oxydation, méthodes de complexation.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à l'étude de la méthode d'adsorption pour l'élimination des ETM et du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol. Nous avons testé l'efficacité de différents adsorbants, avant de parler de l'adsorption de ces polluants, il est nécessaire de savoir à quels autres phénomènes ils sont soumis en milieux aqueux.

I.3.1. Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide

Dans une solution aqueuse, le contact entre un adsorbant (solide) et un adsorbat (métal) constitue un système biphasé, entre ces deux phases « solide-liquide » en contact s'effectuent des échanges, par la mise en jeu des réactions chimiques et/ou physiques. La figure. I.4. illustre l'échange des espèces qui peut avoir lieu au contact solide – solution.



Figure. I. 4. Phénomènes d'échange au niveau de la zone intermédiaire solide-solution

Dans cette partie nous allons décrire les principaux mécanismes qui peuvent avoir lieu lors de la rétention des cations métalliques dans un solide, en effet, à l'interface solide/ liquide plusieurs processus physiquo-chimiques peuvent avoir lieu pour le piégeage des ETM, ces phénomènes sont bien décrits par la figure I.5 proposée par Manceau et al en 2002.





I.3.2.1. Précipitation

Dans une solution aqueuse, on peut décrire la précipitation par le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide ; en effet, les métaux peuvent précipiter à la surface des particules solides dans l'eau sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la température... Dans un milieu naturel en présence de la matière organique, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures⁴³. Le produit de solubilité (K_s) est le principal paramètre qui permet de prévoir les équilibres de précipitation : en dépassant le produit de solubilité l'espèce chimique précipite. Ce processus est réversible en fonction de la concentration des éléments en solution et du pH. Lors des études d'adsorption, il est nécessaire de contrôler le pH pour éviter la précipitation des cations métalliques.

I.3.2.2. Complexation

En présence des ligands organiques tel que amines (-NH₂), carbonyles (C=O), des alcools (ROH) et des carboxyles (R-COOH) dans les rejets liquides, les ions métalliques peuvent être complexés par association avec ces ligands ⁴⁴.

De nombreux travaux de recherche ont permis de mettre en évidence l'affinité des espèces organiques pour complexer les ions métalliques^{43,45}.

I.4.Généralités sur l'adsorption

C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un adsorbant selon différents mécanismes. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se libèrent du substrat. Les argiles et les zéolithes, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs structures poreuses et leurs très grandes surfaces spécifiques. Selon les mécanismes mis en jeu, on distingue deux types d'adsorption :

Adsorption physique : Elle est attribuée à des interactions du type Van der Waals entre les molécules et la surface. Ces interactions comprennent les forces de dispersion de London, les interactions dipole-dipole ou dipole-dipole induit. Dans le cas des ions les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière, notamment à l'interface solide-gaz. L'adsorption physique est généralement facilement réversible.

Adsorption chimique : Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent plus difficilement réversible et ne peut dépasser une couche mono-moléculaire. Cette liaison est souvent spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée³¹.

I.4.1. Adsorption en systèmes fermés

Comme tout processus de transfert, l'adsorption est gérée par un mécanisme d'échange entre les phases misent en contact, ce mécanisme dépend des conditions opératoires et des caractéristiques physico-chimiques du système.

I.4.1.2. Isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été proposés pour décrire la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration à l'équilibre (C_e). On appelle une isotherme d'adsorption l'ensemble des points d'équilibre représentant la quantité adsorbé (q_e) par un adsorbant en fonction de la concentration restante à l'équilibre (C_e), $q_e = f(C_e)$.

Dans la méthode des restes en système fermé, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est donnée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration restante à l'équilibre (C_e). La quantité adsorbée d'un soluté à l'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{(Eq.I.1)}$$

29

Où les paramètres suivants représentent :

- qe : Quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant (mg.g-1).
- C_0 : Concentration initiale (mg.L⁻¹)
- Ce : Concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹)
- V : Volume de l'adsorbat (L), m : masse de l'adsorbant (g)

I.4.1.3. Différents types d'isothermes d'adsorption

En phase liquide, on peut distinguer quatre types d'isothermes d'adsorption (Figure I.6.), comme proposé par Giles en 1974⁴⁶.

- L'isotherme en S est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution. Elle traduit généralement la présence d'interaction entre molécules dans la phase adsorbée (« interactions latérales »).
- L'isotherme en L appelée aussi isotherme de Langmuir, est caractérisée par une pente qui décroit en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est une adsorption sur site dans laquelle les interactions latérales sont négligeables. Dans le modèle de Langmuir, tous les sites sont supposés avoir la même énergie.
- L'isotherme en H est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.
- L'isotherme en C (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum de l'adsorption. Rarement rencontré, cela peut aussi montrer un phénomène d'absorption conduisant à un coefficient de partage entre deux phases.

Cependant les isothermes réelles sont la combinaison de différents types car la plupart des matériaux sont hétérogènes. D'autres auteurs proposent de ne garder que deux types : sans (L) ou avec (S) interactions latérales⁴⁷, toutes les autres formes pouvant être déduites de ces deux types.



Figure I.6.Principaux types d'isotherme d'adsorption^{46,48} en phase liquide. Variation de la quantité adsorbée Q en fonction de la concentration à l'équilibre

I.4.1.4. Modélisation des isothermes

 Le Modèle de Langmuir

Ce modèle estime que la surface du solide est uniforme, la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide et l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche et l'interaction adsorbat-adsorbat est négligeable.

A l'équilibre l'équation de Langmuir est la suivante :

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$
 (Eq.I.6)

Avec : qe est la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Ce est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

Les paramètres $q_m (mg/g)$ et K_L représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et la constante de Langmuir.

A noter que l'isotherme de Langmuir peut être déduite à partir d'une analyse par la thermodynamique statistique.

I.4.1.5. Thermodynamique d'adsorption en phase liquide

Le processus d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant dépend de la nature et des forces d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. La microcalorimétrie d'adsorption est une technique bien adaptée à l'étude de ce phénomène. En effet, la mesure d'enthalpie⁴⁹ d'adsorption donne une

information sur le type d'interaction et permet ainsi de caractériser la surface de l'adsorbant à étudier^{49,50}.

Les paramètres thermodynamiques qui peuvent décrire le processus d'adsorption sont des changements de l'enthalpie (Δ H), l'entropie (Δ S) et l'énergie libre (Δ G) due au transfert d'une molécule à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

La variation de l'énergie libre est décrite selon l'équation de Gibbs Helmholtz :

 $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (Eq.I.9)$

D'une manière générale, le phénomène d'adsorption est accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^{\circ} < 0$) soit endothermique ($\Delta H^{\circ} > 0$)

La relation thermodynamique (Eq.I.9) associée à la relation $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ (Eq.I.10)

- K: constante d'adsorption
- R : constante de gaz parfait
- T : température °K

Les enthalpies d'adsorption (Δ H) peuvent être mesurées à partir des isothermes d'adsorption obtenues à différentes températures en utilisant la méthode isostérique. Cependant, cette méthode est souvent plus longue que la mesure directe par microcalorimétrie d'adsorption. D'autre part, la réalisation des isothermes d'adsorption à des températures élevées avec des composés volatiles entraine l'augmentation de l'évaporation et donc des incertitudes accrues sur les résultats. Ainsi, pour déterminer les enthalpies d'adsorption, la mesure directe par calorimétrie à température constante est plus précise.

En phase liquide, nous utilisons souvent la notion « de déplacement » et non d'adsorption car l'adsorbat ne peut s'adsorber que s'il déplace du solvant au voisinage de la surface solide⁴⁹. Le formalisme thermodynamique d'adsorption en phase liquide a été développé par Denoyel et al ^{49,50}. Les mesures seront réalisées par titration microcalorimétrique isotherme détaillée dans le chapitre II.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG soit négative. Une espèce adsorbée en surface perd des degrés de liberté, donc le changement d'entropie ΔS d'une molécule lorsqu'elle s'adsorbe est négatif mais, comme dans le cas de l'adsorption à l'interface liquide solide il y a un déplacement, le bilan entropique global est difficile à prévoir. L'enthalpie d'adsorption correspond à l'énergie d'interaction adsorbant/adsorbat. Par microcalorimétrie d'adsorption nous mesurons

l'ensemble des phénomènes thermiques qui ont lieu dans la cellule du calorimètre. Généralement, l'enthalpie d'adsorption ΔH est négative, car c'est un phénomène exothermique. Cependant, toujours parce qu'il s'agit d'un déplacement, il faut noter quelques exceptions pour l'adsorption de polymères, d'ions ou de tensioactifs⁵¹ pour lesquels une enthalpie d'adsorption positive a été obtenue, qui était donc compensée par une augmentation de l'entropie pour garder une variation négative de l'enthalpie libre...

I.4.1.7. Facteurs influençant l'adsorption des ETM et les chlorophénols

D'une manière générale, l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant (argile, zéolithe, ...) et un adsorbat (ETM, chlorophénols), dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont décrits ci-après.

I.4.1.7.1. Effet de la porosité

La porosité d'un adsorbant est l'un des paramètres importants qui influencent l'adsorption. Les adsorbants les plus utilisés par l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles et les alumines activées, en raison de leur grande capacité d'adsorption qui est liée à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes aires spécifiques. Dans un pore de taille proche de celle d'une molécule, le potentiel d'adsorption est plus élevé que celui d'une surface ouverte, conduisant à une adsorption à plus une faible concentration d'équilibre, d'où l'intérêt des systèmes microporeux pour la purification des liquides.

I.4.1.7.2. Effet de l'aire spécifique

L'aire spécifique d'un adsorbant est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux adsorbats, elle s'exprime en m².g⁻¹. L'aire spécifique désigne l'étendue de la surface externe et de la surface interne d'un adsorbant (Figure. I.7.).



Figure. I. 7. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant³²

En général, la surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des

macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Les zéolithes ont des capacités d'adsorption très élevées vu leur aire spécifique élevée.

I.4.1.7.3. Effet de temps de contact

Généralement la fixation des ETM sur les argiles, les cendres et les zéolithes est très rapide^{52–55}.Pour les argiles (type kaolinite) l'équilibre d'adsorption des ETM est atteint au bout d'une heure ⁵⁶. Pour les chlorophénols le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre peut atteindre quelques heures selon la nature de l'adsorbant ^{57–60}.

I.4.1.7.4. Effet de pH

Le pH a un effet non négligeable sur l'adsorption des ETM ; selon les études de Fourmentin et al (2015)⁶¹ l'adsorption des ETM sur des zéolithes de type FAU et sur les argiles est favorisée à pH basique ⁶².

- A faible pH (inférieur à 6), il y a compétition entre les ions H^+ en solution et les ions Cd^{2+} ou Pb²⁺. Ce sont les H^+ qui sont préférentiellement fixés. Il y aurait compétition pareillement entre les ions Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺.

- A pH élevé (supérieur à 6), il y aurait accroissement du nombre de sites de surface du minéral argileux, tels que les hydroxydes⁶³. Les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente.

$SiOH + H_2O \longrightarrow SiO^- + H_3O^+$

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption des chlorophénols. Zhang et al⁵⁷ ont étudié l'influence de pH sur l'adsorption de 4-chlorophénol sur des argiles organophiles avec le dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) et le cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), ils ont montré également que l'adsorption de 4-chlorophénol est meilleure à pH inférieure à 8.

Dans le même contexte, Fan et al⁵⁸ ont étudié l'influence de pH sur l'adsorption de certains chlorophénols par le graphene, ils ont montré que l'adsorption des chlorophénols est élevée à pH compris entre 3 et 8.

I.4.1.7.5. Effet de température

La température influence l'adsorption des ETM. Selon la nature de l'adsorbant, le phénomène d'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Plusieurs études ont été faites sur l'effet de température sur l'adsorption des ETM⁶⁴. Ces études sont focalisées sur l'étude de l'effet de température et du temps sur l'adsorption de Pb(II) sur une argile de type kaolinite. De même

Aschok et al (2015) ⁶⁵ ont étudié l'adsorption du plomb et du cadmium sur des zéolithes de type Cancrinite : pour le Pb(II) la capacité d'adsorption est de l'ordre de 38.5mg/g par contre pour le Cd(II) la quantité adsorbée est légèrement inférieure à celle de Pb(II) (37mg/g).

I.5. Adsorbants utilisés pour la dépollution des eaux usées

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la description des différents matériaux utilisés pour la dépollution des eaux usées dans le cadre de notre travail.

I. 5.1. Les argiles

Par souci de clarté nous précisons que la dénomination « argile » se réfère à l'échantillon naturel, contenant le (s) minéral (ux) argileux et les impuretés.

La définition couramment adoptée par les minéralogistes est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates d'aluminium. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium). Parmi les impuretés, on trouve le quartz, la calcite etc...

Les premiers modèles cristallographiques de phyllosilicates ont été établis par Maugin (1928) après la découverte des rayons X et leur diffraction par les cristaux. Ensuite Pauling (1930) a construit les modèles qui correspondent aux principaux types de feuillets en utilisant les propriétés des liaisons chimiques. Ces modèles, peu précis, ont permis la mise en œuvre des premiers affinements de structures⁶⁶. A présent, nous disposons d'un inventaire assez complet de divers types de structures de phyllosilicates déterminées principalement par la diffraction des rayons X et complétées par la diffraction des neutrons.

I.5.1.1. Structure et classification

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets caractérisés par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face (00ℓ). Elles sont composées de l'enchainement de deux types de couches, tétraédriques et octaédriques, ces couches sont constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Ces deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1 :1 (une couche tétraédrique +une couche octaédrique) et les argiles 2 :1 (deux tétraédriques pour une octaédrique).

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (figure I.8.(2)). Ce cation est principalement Si^{4+} ((SiO_4)⁴⁻), fréquemment Al^{3+} ((AlO_4)⁵⁻), et plus rarement Fe^{3+} ((FeO_4)⁵⁻)⁶⁷.

Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (figure. I.8.). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (figure. I.8. (2)).



Figure.I.8. Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types et de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4)⁶⁸

Cependant la couche octaédrique est formée par des octaèdres liés entre eux par les arêtes, leurs sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (figure. I.8. (3)). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins); la couche est dite trioctaédrique (figure. I.8. (4)). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique⁶⁹.

Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques

Les couches octaédrique et tétraédrique sont reliées entre elles par les oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres, pour former les
feuillets. Il est à noter que la plupart des phyllosilicates 2:1 rencontrés dans les sols présentent des substitutions cationiques dans les tétraèdres et les octaèdres. Ces substitutions sont contrôlées par le diamètre des ions (règles de Pauling). Dans les tétraèdres les principaux cations rencontrés sont Si^{4+} et Al^{3+} et parfois Fe^{3+} . Les substitutions octaédriques correspondent au remplacement d'un cation trivalent (M^{3+} ex. Al^{3+}) par un cation bivalent (M^{2+} ex. Mg^{2+}). Les possibilités de substitutions en couche octaédrique sont plus importantes. Les substitutions entrainent un excès de charges négatives du feuillet qui n'est pas compensé par les cations octaédriques et tétraédriques mais par une couche de cations qui viennent occupés l'espace interfoliaire (espace séparant les unités structurales (les feuillets), dit également espace interfeuillet). Les cations interfoliaires peuvent se trouver sous forme de cations « libres » ou d'une couche octaédrique en position interfoliaire.

Les cations interfoliaires, qui sont des cations alcalins ou alcalino-terreux (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, ...), non liés entre eux, neutralisent les charges négatives du feuillet. Ces cations sont liés par des liaisons faibles aux couches tétraédriques de deux feuillets successifs.

L'organisation et l'occupation de l'espace interfoliaire est un facteur déterminant dans l'étude des propriétés d'échange, de gonflement et d'hydratation des phyllosilicates. Cet espace interfoliaire peut être soit:

- *Vide* : lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogènes c'est le cas des minéraux 1:1, ou par des liaisons de Van der Woals dans le cas des minéraux 2:1 tel que le talc ou la pyrophyllite.

- *Plein* : l'espace interfoliaire est occupé par des cations échangeables qui viennent combler le déficit de charge à la suite des substitutions isomorphiques. Ces cations compensateurs ont pour rôle d'amener la neutralité du système et en même temps permettent d'assurer la liaison entre les feuillets adjacents. Cette liaison est de nature ionique ⁷⁰.

I .5.1.2. Différentes familles d'argiles

Selon l'enchainement des couches tétraédriques et octaédriques, les argiles sont classées en quatre familles.

I.5.1.2.1. kaolinite (type 1:1, distance basale d=7Å)

La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, à pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. C'est un «phyllosilicate» caractérisé par une structure en feuillets, composée de silicate (SiO_2) et d'alumine Al(OH)₃, sa formule générale est : Si₄Al₄O₁₀(OH)₈⁷¹.

C'est une argile de type 1:1 (TO)⁷². Les couches tétraédriques et octaédriques s'associent pour constituer un feuillet d'épaisseur 0, 715 nm (figure. I.9.).



Figure.I.9. Modèle structurale d'une kaolinite : **a**)feuillet tétraédrique **c**) feuillet octaédrique **d**) structure de la de kaolinite⁷⁷

I.5.1.2.2. Chlorites (type 2:1:1, d=14Å)

Les chlorites (tableau. I.3.) existent dans les roches magmatiques ; elles sont également formées pendant la diagénèse des roches sédimentaires.

Chaque feuillet, de 0,7 nm d'épaisseur, est composé de deux couches : SiO_2 disposé en tétraèdres, Al (OH)₃ organisé en octaèdres.

L'espace interfoliaire est formé par une couche octaédrique composée de magnésium et d'hydroxyde. L'aluminium est remplacé localement par le fer.

Les chlorites sont caractérisées par la présence d'un pic de diffraction des rayons X caractéristique à 14 Å, elles se distinguent aussi par le caractère non échangeable de leurs cations interfoliaires, par l'absence de propriétés gonflantes sous l'action de polyalcools⁷³.

Chlorite					
Phyllosilicates					
monoclinique					
(Mg, Al, Fe) ₆ (si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈					
Chamosite, Sudoite(Fe)					

I.5.1.2.3. Illites (type 2:1, d=10Å)

Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Figure. I.10.).

Des substitutions d'Al³⁺ par Mg²⁺ et Fe²⁺, ainsi que de Si⁴⁺ par Al³⁺, sont possibles. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium K⁺. Ce cation est déshydraté et en général localisé dans la cavité trigonale des couches tétraédriques basales. La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets. Le feuillet 2:1 « haute charge » est un feuillet non expansible après hydratation et solvatation à l'éthylène glycol (EG).



Figure. I.10. Structure des illites 77

I.5.1 .2.4. Smectites (type 2:1)

Les smectites se trouvent uniquement sous forme de très petites particules. Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique (T/O/T). Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion O^{2-} . La smectite la plus abondante est la montmorillonite (Figure. I.11.). La formule générale approchée d'une smectite est : Si₈Al₄O₂₀(OH)₄ nH₂O.

Les smectites contiennent des cations de compensation tel que : K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+ dans leur espace interfolière. Le feuillet de smectite « basse charge » est expansible car les cations interfoliaires peuvent s'hydrater de 0, 1 à 2 couches d'eau suivant les conditions des sols.

L'éthylène glycol ou le glycérol peuvent également se loger dans l'espace interfoliaire sous la forme d'une ou deux couches. La dimension de l'espace interfoliaire de ces minéraux varie en fonction de l'humidité relative ou de la présence de molécules polaires.

A cause de leur structure et leur grande capacité d'absorption d'eau dans l'espace interfoliaire, les smectites possèdent des propriétés particulières telle que leur haute plasticité, leur importante capacité de gonflement, leur important pouvoir d'absorber les déchets. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite ⁶⁹. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ...etc). La majeure partie de la smectite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les smectites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les smectites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en smectite de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement et d'échange cationique plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente le nombre des sites d'adsorption par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.



Figure .I.11.a)Illustration de l'empilement de feuillets d'argile, montant les surfaces basales, les bordures des particules ainsi que les espaces interfeuillet ⁶⁶ Figure. I.11. b)Représentation schématique de l'empilement des feuillets dans une smectite ¹⁵

D'après des études faites par ⁷⁶ les principales caractéristiques de l'illite, la kaolinite et la smectite sont présentées dans le tableau suivant (tableau. I.5.)

		Nombre de	Diamètre	Épaisseur	Surface	CEC
Nom	Type	feuillets	d'une	d'une	spécifique	(meq/100 g)
		par particule	particule (μm)	particule (μm)	(m^2/g)	
Kaolinite	1:1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2:1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Smectite	2 :1	1	0.1	0.001	700-840	80-150

Tableau. I.5. Caractéristiques des argiles³

Dans le cadre de cette thèse on s'intéresse à deux échantillons d'origine naturelle, un échantillon composé de deux phases argileuses (illite et kaolinite) et l'autre est composé de trois phases argileuses (illite, kaolinite et smectite). Avant d'utiliser ces deux argiles comme réactifs pour la synthèse des nano-adsorbants hybrides, une étude de leurs caractéristiques a été faite.

I.5.2. Argiles organophiles

La synthèse d'argile organophile permet d'écarter l'espace interfolière d'une distance qui dépend essentiellement de la longueur et la position de la chaine alkyle (horizontale, verticale ou inclinée) des molécules de tensio-actif. Ce rangement peut être en structure monocouche, bicouche, pseudo-trimoléculaire ou en structure paraffinique inclinée (figure.I.12.).



Figure.I.12. Représentation schématique d'arrangement des tensio-actifs dans l'espace interfoliaire d'argile⁷⁷

Les premiers travaux publiés sur la synthèse et les applications des argiles organophiles sont apparus en 1960. A partir de cette année-là les travaux sur les argiles organophiles sont intensifiés : Fripiat et al. (1962)⁷⁸ ont comparé les pouvoirs d'adsorption de différents types de montmorillonites pour deux amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide a une bonne affinité vis-à-vis de ces amines. La figure.I.13. illustre le principe de synthèse des argiles organophiles (par exemple montmorillonite-TBA)⁷⁹

D'autres travaux de recherche ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur des montmorillonites⁸⁰. Après intercalation de ces alcools, des séries d'espacements basaux ont été observées entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å, ces résultats ont été interprétés selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale), le nombre de couches intercalées et la longueur de la chaine de chaque molécule.



Figure. I. 13. Illustration de la modification de MMT avec TBABr⁷⁹

Les tensioactifs les plus utilisés pour la synthèse des argiles organophiles sont les sels quaternaires (Tableau.I.6). En effet, les ions alkylammonium quaternaires sont préférés aux ions alkylammonium primaires car l'hydrolyse (alkylammonium/ alkylammine libre) est absente et la

désorption de l'alkylamine libre est fortement réduite. L'interaction entre le cation et les faces négativement chargées des argiles sont favorables à l'assemblage.

Intercalant utilisé (Alkyl ammonium	Distance interfoliaire (d001) nm	Références
(HDTMA) bromide [(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ Br]	2	(N. Jovic-Jovicic et al., 2010) ⁸¹
(DDTMA) bromide [(CH ₃) ₃ NC ₁₂ H ₂₅ Br]	1.78	(N. Jovic-Jovicic et al., 2010) ⁸¹
(HDTMA) bromide [(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ Br]	2.8	(Placha et al., 2014) ⁸²
(HDTMA) bromide [(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ Br]	3.73	(He et al ., 2014) ⁸³

Tableau. I. 6. Exemples de travaux faits sur la synthèse des argiles organophiles

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une argile-organophile, en utilisant une argile de type smectite et un tensio-actif cationique $[(CH_3)_3NC_{16}H_{33}Br]$ (figure.I.14) dans le but d'adsorber des chlorophénoles présents dans les eaux usées.



Figure. I. 14. Représentation schématique du tensioactif (1-hexadecyl)trimethylammonium (HDTMA) bromide [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃Br]

I.5.3. Les tectosilicates

Les tectosilicates sont des silicates constitués par l'agencement des tétraèdres, ils constituent une charpente à trois dimensions où chaque oxygène des sommets des tétraèdres est partagé avec les tétraèdres voisins. Nous distinguons plusieurs groupes de tectosilicates. Nous pouvons citer par exemple le quartz et ses polymorphes qui en constituent le modèle et les feldspaths qui sont des tectosilicates alumineux, calciques ou alcalins (sodiques ou potassiques). Les feldspathoïdes sont des tectosilicates présentant un fort déficit en silice. En effet, le silicium peut être substitué par l'aluminium.

Les feldspathoïdes tels que la néphéline sont des tectosilicates, voisins des feldspaths, moins riches en silice.

Dans la suite nous rappelons les différents types des zéolithes et leurs synthèses hydrothermales.

I.5.4. Les zéolithes

Le mot « zéolithe » est introduit par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, qui les a découvertes en 1756. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés généralement tridimensionnelle, formées par un enchainement des tétraèdres TO4 (Figure. I.15.), avec T représentant les éléments aluminium, silicium. L'organisation des tétraèdres génère des micropores sous forme de canaux et de cages répartis de manière périodique au sein du solide. Ceci est illustré par l'exemple de la zéolithe de type FAU ⁸⁴sur la Figure.I.16.



Figure. I. 15. Tétraèdre TO4 Fig

Figure. I. 16. Exemple de structure zéolithique: FAU⁸⁴.

Ces canaux ont la particularité d'avoir un diamètre compatible avec l'incorporation d'un grand nombre de molécules usuelles (3 à 20 Å). Ces canaux sont reliés entre eux et débouchent sur le milieu extérieur. Le système poreux d'une zéolithe peut être unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) ou tridimensionnel (3D). Les sorties des canaux sont généralement définies par le nombre d'éléments T qui les composent (par exemple, 12MR signifie que l'on est en présence de cycles à 12 tétraèdres, ou *12-member ring*, comme dans le cas des FAU).

Une structure zéolithique peut être définie comme étant un assemblage d'unités de construction secondaires (*Secondary Building Unit*, SBU, en Anglais). Ces SBU sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T. De plus, elles sont choisies en considérant que toute la

structure peut être décrite par un seul type de SBU (Figure. I.17.). Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier de ces unités de construction.

Un certain nombre d'unités, telles que les doubles-cycles à 6 ou les cages sodalites, apparaissent dans plusieurs structures et peuvent aider à rechercher des ressemblances et définir des «liens de parenté» entre matériaux⁸⁵. L'Association International de Zeolithe (IZA) attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, FAU, MFI, CAN, ANA, ...



Figure. I.17. Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole ; entre parenthèses est indiquée la fréquence d'apparition parmi les topologies connues. Chaque arête correspond à une liaison T-O-T⁸⁶

La présence d'atomes d'Al crée au sein du réseau zéolithique un déficit de charges. En effet, l'aluminium ayant un degré d'oxydation +III, sa substitution à des atomes de silicium (degré d'oxydation +IV) crée un déficit de charges. Ce déficit de charges sera compensé par la présence

de cations de compensation dans la zéolithe : cations alcalins (Na⁺, K⁺...), métaux (Ca²⁺, Mg²⁺...) parfois des composés organiques peuvent ainsi assurer l'électroneutralité du matériau.

D'une manière générale, on peut écrire la formule chimique d'un aluminosilicate de la manière suivante :

$M_{x/n}[(Si_xAl_yO_2(_{x+y})]\!\cdot\!w(H_2O)$

Où (M) est le cation compensateur de charge et (n) sa valence. (x) et (y) sont le nombre total de tétraèdres AlO4 et SiO4 par maille, et (w) est le nombre de molécules d'eau par maille. Souvent le rapport Si/Al permet de définir la nature d'une zéolithe.

Les zéolithes contiennent des quantités variables d'eau dans leurs pores qui pourront en être retirées par chauffage (calcination), d'ailleurs, on remarque le dégagement de vapeur d'eau lors du chauffage de ce type de matériau. Aujourd'hui, le terme zéolithe ne désigne plus seulement les aluminosilicates, mais plus généralement, tout solide microporeux cristallisé à base de silicium et dont une partie du silicium est substitué par un ou plusieurs autres éléments (Ga, B, Ge...).

I.5.4.1. Les différentes familles des zéolithes

La structure poreuse des zéolithes, ainsi que le large panel de compositions chimiques possibles, permettent aux zéolithes d'avoir une place importante dans un grand nombre d'applications. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. En effet, les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

En adsorption et en catalyse, quatre grandes familles de zéolithes, définies par le nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores les plus larges, sont utilisées (Figure. I.18. et Figure. I.19.).

- Les zéolithes avec des ouvertures de pores à 8 atomes T (petite taille de pores) de diamètres libres de 3 à 4,5 Å, tel que la zéolithe de type ANA.

- Les zéolithes avec des ouvertures à 10 atomes T (taille de pore intermédiaire), de diamètres libres de 4,5 à 6 Å tel que la zéolithe de type MFI.

- Les zéolithes avec des ouvertures à 12 atomes T (large pore), de diamètres libres de 6 à 8 Å tel que les zéolithes de type FAU, MOR, BEA.

- Les zéolithes à pores ultra-larges comme la cloverite (CLO).



Figure. I.18. Structures des cavités de quelques type de zéolithe (IZA)^{84,87-91}

Cet assemblage donne lieu à diverses structures, conjointes par les canaux, où les molécules d'une taille appropriée tels que les gaz comme le CO_2 , l'eau et des cations métalliques échangeables (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, etc...) peuvent pénétrer et compenser les charges négatives excédentaires créées par la substitution des tétraèdres SiO₄⁴⁻ par les tétraèdres AlO₄⁵⁻, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent.

```
FAU (7.4A°)
```

MOR (6.5x7.0A°)

BEA (5.6x6.5A°)







CAN (5.9x5.9)



MFI(5.5x5.1A°), (5.6x5.3A°)

ANA (4.2x1.6A°)



Figure. I.19. Structures de quelques zéolithes, montrant la structure des canaux et de cavités de chaque type de zéolithe (IZA)^{84,87–91}

I.5.4.1.1. Les zéolithes de type faujasite (FAU)

Au cours de cette thèse une grande partie est consacrée à l'étude des paramètres de synthèse de zéolithe de type FAU vue leur grande importance dans le domaine de l'adsorption.

La structure faujasite (FAU) est constituée de 24 tétraèdres TO4 reliés de manière à former 8 cycles à 6 tétraèdres et 6 cycles à 4 tétraèdres, qui forment les cages sodalites. La structure peut se décrire comme un assemblage de tétraèdres reliés les uns aux autres (figure.I.20.). Cet assemblage fait apparaître une grande cavité polyédrique à 26 faces appelée supercage qui constitue l'unité de base

de la microporosité de cette zéolithe. Les supercages sont assimilées à des pseudo-sphères de 12.3 Å de diamètre et d'environ 850 Å³ de volume. Elles communiquent entre elles par l'intermédiaire d'ouvertures à 12 atomes d'oxygène (7,4 Å de diamètre), ce qui permet l'accès à de nombreuses molécules. La cage sodalite a un diamètre de 7 Å et un volume de 160 Å³ environ. Elle est connectée à la supercage par des ouvertures à 6 atomes d'oxygène de 3 Å de diamètre environ. Elle est donc inaccessible à la plupart des molécules.

La maille élémentaire de la faujasite comprend 8 super cages et 16 prismes hexagonaux, formant une structure cubique à faces centrées. On distingue deux types de zéolithes faujasite (formule de maille $|(Ca,Mg,Na_2)x (H_2O)_{24}0|$ [AlxSi_{192-x}O₃₈₄]avec *x* le nombre d'aluminium et de cations de compensation dans la structure) selon la composition et le rapport Si/Al:

_ La faujasite X dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5

_ La faujasite Y dont le rapport Si/Al est supérieur à 1,5

La synthèse de ces deux types de faujasite se fait par voie hydrothermale en partant des réactifs riches en Si et Al : la valeur des rapports Si/Al de la zéolithe obtenue dépend principalement de la proportion de chacun des constituants dans les réactifs de départ.

Les sites cationiques

Dans le cadre de cette thèse on s'est intéressé à la synthèse de Faujasite de type X. Généralement, les cations de compensation dans ce type de zéolithe sont des cations sodium. Ces cations peuvent être échangés très facilement et de manière réversible par d'autres cations^{92–94} tel que : Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH⁴⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺. L'échange cationique Na⁺/NH4⁺ permet d'obtenir la zéolithe (NH4)FAU⁹⁵ qui donne par décomposition thermique la forme protonée HFAU.

Les cations sont mobiles au sein de la zéolithe et leur distribution dépend de certains facteurs comme le degré d'hydratation, la présence des molécules adsorbées ou les échanges cationiques. Les positions moyennes du cation au sein du réseau ont été déterminées par des études en diffraction de rayons X et de neutrons⁹⁶.



Figure. I. 20. Représentation des sites cationiques cationiques et protoniques dans la structure de la faujasite.

Le site III est localisé au niveau des fenêtres de la supercage (figure. I.20.), les sites cationiques se trouvent sur les axes cristallographiques ternaires de la faujasite :

•Le site I se trouve au centre du prisme hexagonal (16 positions par maille).

•Le site II se trouve dans la supercage centré sur les fenêtres hexagonales du bloc sodalite (32 positions par maille).

Les sites I' et II' se situent dans les cavités sodalites. Ils occupent les positions symétriques respectivement des sites I et II par rapport aux faces hexagonales du bloc sodalite. La présence des sites III est spécifique à la structure des zéolithes X. En revanche, le taux d'occupation de chaque site dépend du nombre de cation extra réseau et donc du rapport Si/Al et du type de cation^{54,97,98}.

Les sites protoniques

Les groupements hydroxyles formés par les protons liés aux atomes d'oxygène du réseau sont responsables de l'acidité de Brönsted des zéolithes faujasites. Deux types de groupements hydroxyles sont dénombrés en fonction de leur localisation et de leur accessibilité aux molécules adsorbées. Les différents types d'atomes d'oxygène sont représentés sur la figure.I.20.

- Les groupements hydroxyles relatifs aux atomes d'oxygène de type O1 et O4 pointent vers l'extérieur de la supercavité.

 Les groupements hydroxyles relatifs aux atomes d'oxygène de type O2 et O3 pointent vers l'extérieur de cavité sodalite.

L'affinité relative du proton pour les différents types d'atomes d'oxygène obéit à la séquence O1 > O2 > O3 en fonction des échanges progressifs protons/cations. Il y a en moyenne 3 à 4 protons

par supercage dans le cas des zéolithes non désaluminées. Ces protons sont directement accessibles aux molécules (surtout organiques) adsorbées dans la supercage et sont considérés comme les sites de Brönsted les plus acides.

I.5.4.1.2. Les zéolithes de type Cancrinite (CAN)

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la synthèse des zéolithes de type cancrinite (IZA-code (CAN)) dans le but de l'utiliser comme adsorbant pour les ETM.

La cancrinite a pour formule $Na_6[Al_6Si_6O_{24}].2NaX \cdot 6H_2O$, où X peut être : OH⁻, Cl⁻, NO_3^{-} , $1/2CO_3^{2^-}$, ou $1/2SO_4^{2^-}$. Ce type de zéolithe cristallise dans le système hexagonal. Dans ses canaux peuvent être intercalés plusieurs anions tels que les carbonates et les nitrates. Elle contient deux sortes de pores (figure.I.21), de dimensions suffisantes pour absorber des ETM,



Figure.I.21 structure des CAN (IZA)

Miyake et al⁹⁹ ont étudié l'échange des cations de compensation (Na⁺) d'une CAN à base de soufre avec les deux ETM (Pb(II) et Cd(II)). Ils ont montré la formation des clusters de cations métalliques et de l'anion S^{2-} .

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressé à la synthèse des CAN car ses cations de compensations tel que (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, ...) présents dans les canaux de la CAN peuvent être échangés facilement avec les ETM

I.5.4.1.3. Les zéolithes de type Analcime (ANA)

L'analcime de formule $|Na_{16} (H_2O)_{16}|$ [Al₁₆Si₃₂O₉₆], (IZA-code (ANA)) est l'une des zéolithes les plus utilisée comme tamis ionique vu sa structure poreuse (Figure.I.22.) et son importante capacité d'échange cationique^{100,101}. En effet, les pores de l'analcime sont riches en cations échangeables tels que (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, ...).



Figure I.22. Structure d'analcime (IZA)

Shamspur et Mostafavi¹⁰² ont utilisé une zéolithe de type ANA pour l'adsorption du cobalt (Co(II)).

I.6. Synthèse hydrothermale des zéolithes

Généralement les zéolithes synthétiques s'obtiennent par traitement hydrothermal, en introduisant un gel réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée à température et pression contrôlée, en présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH basique : 11-14) ou fluorure (pH proche de la neutralité : 5-9). Les réactifs de départ contiennent généralement une phase amorphe ou quasi amorphe qui constitue la source d'éléments T (à savoir

le silicium et l'aluminium, parfois ces deux éléments sont substitués par d'autre cations tels que le germanium,...), l'agent structurant (qui peut être inorganique ou organique) et enfin un solvant : généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre de synthèses réalisées en présence d'autres solvants^{103,104}. Le mécanisme de formation de ces matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié, malgré plusieurs hypothèses qui ont été formulées depuis quelques décennies.

I.6.1. Principe de synthèse hydrothermale à haute pression

Sur la figure.I.23. est représenté le diagramme de phase de l'eau pure. Le domaine de pression autogène est fixé par la ligne d'équilibre biphasée entre le point d'ébullition (1 bar, 100 ° C) et le point critique (221 bar, 374 ° C). Dans cette synthèse, les liquides et les vapeurs coexistent, la pression est fixée par la température de l'expérience. Un grand nombre de travaux de recherche ont été effectués avec cette méthode de synthèse classique (pression autogène)^{105–108}.

Par contre le terme synthèse hydrothermale supercritique à haute pression désigne toute synthèse en solution faite à pressions et températures supérieures à la valeur correspondant au point critique du solvant. En effet, à pression et à température supérieures à celle du point critique, le fluide a les mêmes caractéristiques qu'un gaz, il remplit totalement le contenant alors que sa masse volumique est proche de celle de liquide considéré juste avant le point critique. Plusieurs solvants tels que l'eau et le CO_2 peuvent être soumis aux conditions hydrothermales. Cette méthode est particulièrement utilisée pour avoir des cristaux homogènes.



*Figure. I. 23. Le diagramme de phase de l'eau indiquant la pression et la plage de température de synthèse hydrothermale sous haute pression*¹¹¹

Au-dessus du point critique, conditions supercritiques, il est possible de faire varier la pression à des valeurs beaucoup plus élevées. Dans ces conditions, la solubilité de la plupart des substances inorganiques augmente énormément pour des raisons thermodynamiques et cinétiques¹¹¹.

I.6.2. Mécanisme de formation des zéolithes à partir d'une phase solide en milieu hydrothermal

Dans une synthèse hydrothermale à haute pression, le milieu réactionnel (gel de synthèse) est composé d'une phase solide (amorphe, cristalline) et d'une phase liquide. La phase solide est composée des agglomérats amorphes, des cristaux, des précipités et des clusters, par contre la phase liquide (aqueuse) constitue le réservoir d'ions (alumino)silicatés plus ou moins polymérisés, d'ions hydroxyles OH⁻ ou fluorures F⁻, de cations (Na⁺, ...). Les espèces amorphes sont dispersées dans la solution et présentent les sources de nucléation et des nutriments pour la croissance des cristaux¹⁰⁹. Malgré les nombreux travaux faits dont le but de comprendre les mécanismes de formation des zéolithes, il reste difficile de distinguer entre les phases liquides (espèces polymérisées) et la phase amorphe (colloïde)¹¹⁰.

Quatre étapes peuvent intervenir durant la cristallisation des zéolithes à partir d'une solution qui subit un traitement hydrothermal à haute pression : i) formation des espèces neutres en solution, ii) nucléation, iii) croissance, iv) vieillissement.

I.6.2.1. Formation des espèces neutres en solution

La nucléation ne peut avoir lieu qu'après la formation des espèces non chargées de formule $[M(OH)_z(OH_2)_{N-Z}]^0$ avec M(Al, Si et Fe), ces espèces sont capable de se condenser et former un germe.

I.6.2.2. Formation des germes (nucléation) par condensation des espèces de charge nulle

La nucléation se fait par condensation des espèces de charge nulle. Elle dépend essentiellement de la concentration des précurseurs, c'est pour cela que l'utilisation d'une phase amorphe est préférable parce que sa solubilité est plus élevée que celle des phases cristallisées.

La vitesse de condensation des précurseurs dépend de leur concentration. Au début de l'hydroxylation du cation elle est quasiment nulle (figure. I.24. Zone I), les précurseurs s'accumulent en solution et c'est à partir d'un seuil critique C_{min} que la vitesse de formation des germes et des nucléis augmente (zone II) ; dans cette étape le nombre de particules formées augmente progressivement (figure. I.25.). Au cours de ce phénomène (nucléation) la cinétique de formation des germes peut être extrêmement rapide ou très lente dans certains domaines de concentration. Quand la concentration revient au voisinage de C_{min} la formation de nouveaux germes n'a plus lieu et c'est là où commence la croissance des germes.

I.6.2.3. Cinétique de croissance

La vitesse de croissance des zéolithes dépend des concentrations des espèces chimiques du gel. A une concentration de l'ordre de C_{min} , la vitesse de nucléation est très faible et les espèces formées se condensent sur les germes existants ce qui entraine leurs croissances jusqu'à ce que la concentration des précurseurs atteigne la saturation C_s (figure. I.25. Zone III). Pour la croissance d'un germe des unités constructives doivent être diffusé vers sa surface, après ils s'intègrent suivant différentes directions cristallographiques.



Figure. I. 24. Vitesse de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution¹¹¹

La taille et le nombre de particules formées à partir d'une quantité de matière donnée sont liées aux vitesses de nucléation et de croissance. Pour former des particules de tailles homogènes il est nécessaire de séparer la phase de nucléation et de croissance



*Figure.I.25. Schéma de dissolution-recristalisation des précurseurs dans les fluides aqueux sous haute pression : i) génération d'espèces neutres en solution, ii) nucléation, iii) croissance*¹¹¹

I.6.2.4. Vieillissement

L'étape de vieillissement est l'une des étapes les plus importantes car c'est elle qui détermine les caractéristiques des particules obtenues. Ce phénomène entraine différentes modifications des particules primaires après leurs croissances, il peut aussi entrainer un changement de morphologie et de structure cristalline des particules. Le « murissement d'Ostwald » entraine l'augmentation de la taille moyenne des particules.

I.6.3. Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes

De nombreux paramètres interviennent dans la synthèse de zéolithes et la nature des phases obtenues : température, temps de synthèse, nature des réactifs.

I.6.3.1. La température et la durée de synthèse

Ces deux paramètres sont liés car la température influence la vitesse de cristallisation, et, en conséquence, la durée de synthèse doit être adaptée. Il faut respecter certaines conditions, car des températures trop élevées peuvent causer la dégradation de l'agent structurant (notamment dans le cas de molécules organiques) ou conduire à la formation de phases denses plus stables ou amorphes. La température agit au même temps sur la mobilité et la réactivité des espèces en solution. Ces deux paramètres influence la pureté des matériaux obtenus ^{112,113}. En effet, les zéolithes sont des phases métastables, l'augmentation de la durée de synthèse favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables non désirées telles que le quartz. Citons l'exemple de la zéolithe A (LTA) qui peut se transformer successivement en sodalite (SOD) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente ^{114,115116}comme illustré par le schéma dans la figure.I.26. Par contre une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner la formation d'un mélange de phase cristalline et de phase amorphe.



Figure.I.26. Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA).

Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en sodalite (**SOD**) puis en phase dense¹¹⁵.

I.6.3.2. La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice et d'aluminium joue un rôle important dans la synthèse de zéolithes. En effet, une source de silice et d'aluminium (amorphe) et une phase cristalline ne réagiront pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent ainsi conduire à la formation des phases différentes et/ou différentes taille de cristaux¹¹⁷.

La composition du mélange est un paramètre majeur qui détermine souvent le type de zéolithe synthétisée ainsi que sa pureté : certaines topologies ne peuvent en effet être obtenues que dans un domaine restreint de rapport des concentrations des atomes de charpente (Si, Al, ...).

I.6.3.3. L'agent minéralisateur

La plupart des zéolithes sont synthétisées en milieu fortement basique. Les ions OH⁻ rendent les réactifs de départ plus actifs. En effet, l'agent minéralisateur (OH⁻) est l'espèce chimique qui met en route la formation d'une phase zéolithique à partir d'une phase solide quasi amorphe ou amorphe, source des atomes de charpente, par un processus de dissolution – cristallisation. Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (silicates, par exemple) de façon à ce qu'elles dépassent la sursaturation

Les agents minéralisateurs les plus utilisés sont les ions hydroxydes (OH⁻)^{31,49,50–52} et fluorures (F⁻)^{121122,123}. En 1978, Flanigen a utilisé l'ion fluorure pour la première fois pour synthétiser la zéolithe Silicalite-1. La mise au point de la méthode «fluorure» et sa généralisation est cependant à mettre au crédit de Guth et son travail réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux ¹²¹. Son équipe de recherche parvient notamment à synthétiser une série de zéolithes de topologie MFI dont certaines en milieu F⁻, et en présence de tétrapropylammonium¹²⁴. Les conséquences de cette nouvelle méthode en synthèse hydrothermale sont multiples. L'ajout d'ions fluorures (par exemple sous forme d'acide fluorhydrique HF) entraine une diminution du pH des milieux réactionnels (passant à des valeurs comprises entre 5 et 9, alors qu'en présence de l'ion hydroxyde le pH se situe entre 9 et 12). Dans ces conditions, la concentration des éléments T est plus faible et les durées de cristallisation plus longues. On obtient ainsi généralement des cristaux plus grands et comportant moins de défauts ^{121,125,126}.

I.6.3.4. Nature et rôle des agents structurants (Template)

Les «agents structurants» sont les espèces chimiques qui peuvent être de nature organique^{127,106,128}ou inorganique^{93,105,118} autour desquelles s'édifie la charpente zéolithique (voir figure. I.27) et qui sont donc à l'origine de la porosité de ces matériaux. Ces derniers compensent aussi la charge négative de la charpente zéolithique, lorsque celle-ci contient des hétéroéléments dont la valence est différente de celle du silicium.

La première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique a été faite en 1967 par Barrer¹²⁹ et ses collaborateurs. L'utilisation de différentes molécules organiques peut conduire à la découverte de nombreuses nouvelles structures, et c'est pour cela que cette méthode est largement utilisée aujourd'hui.



Figure. I.27. Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO₄ autour du cation entouré de sa sphère d'hydratation¹³⁰.

I.6. 3.5. L'agitation (Homogénéisation)

Le but de l'agitation du milieu réactionnel est de mettre en contact tous les réactifs. Une bonne homogénéisation du milieu réactionnel favorise une distribution étroite de la taille des cristaux. Elle peut influencer la nature de la phase zéolithique formée^{131–133}. Dans notre étude on n'a pas mis en place d'agitation car dans les conditions supercritiques la diffusion des espèces est rapide.

I.6.3.6. Rôle de l'hétéro-élément

Les phases zéolithiques formées par une synthèse hydrothermale dépendent du rapport Si/Al dans le gel réactionnel. La présence d'hétéro-éléments (autres que le silicium ou l'aluminium) peut orienter la synthèse et favoriser la formation de structures impossibles à obtenir en leur absence. La nature de l'hétéroatome associé au silicium peut avoir une grande influence sur la structure formée. Par exemple le zinc ou le béryllium permettent la cristallisation de topologies différentes

de celles obtenues en milieu (Si, Al), en formant des cycles à 3T qu'ils occupent ensuite préférentiellement. C'est ainsi qu'ont été découverts le zincosilicate CIT-6 avec la topologie BEA ¹³⁴. D'autres hétéroéléments tels que le bore ou le gallium ont permis l'obtention de solides inédits tels que le gallosilicate TNU-1 (CGS) ¹³⁵.

I.7. Synthèse de zéolithes à partir d'argile

La découverte des zéolithes se produit au milieu du XVIII^{ème} siècle, mais ce n'est qu'à partir des années 1940 que s'est intensifiée la recherche de nouvelles phases zéolithiques. Les chercheurs ont réussi à obtenir des dizaines de nouveaux matériaux et de topologies inédites en jouant sur les conditions de synthèse (nature et source des atomes de charpente, nature de l'agent minéralisateur et de l'espèce structurante, température et durée de synthèse...).

Généralement, les zéolithes sont synthétisées à partir d'un gel d'aluminosilicate formé à partir de diverses sources de silice et d'alumine par traitement hydrothermal. La plupart de ces sources étant très coûteuses, de nombreuses recherches ont été faites pour trouver d'autres sources moins coûteuses telles que les cendres volentes^{136,137}, les minéraux argileux^{138–141}. Différents types de minéraux argileux ont été utilisés comme source de silicium et d'aluminium pour la synthèse de la zéolithe, tels que la kaolinite^{93,105,118,119,141,142}, la smectite¹⁴³et l'illite¹³⁸. La kaolinite est le phyllosilicate le plus utilisé pour la synthèse des zéolithes vue sa grande réactivité avec les solutions alcalines et son amorphisation totale à 650 ° C. Récemment, certaines recherches ont étudié l'utilisation de mélanges de cendres volantes et de kaolinite comme matière de départ dans la synthèse de la zéolithe ¹⁴⁴. Deux méthodes ont été étudiées pour synthétiser la zéolithe à partir de l'argile : le traitement hydrothermal direct et la méthode de fusion^{138,139}. La première méthode conduit à des produits de pureté limitée. En fait, certaines impuretés telles que le quartz sont détectées avec les zéolithes produites¹³⁸. Cependant, le procédé de fusion, qui comprend une étape de fusion alcaline avant le procédé hydrothermal classique, sert à dissoudre complètement les différentes phases de l'argile et permet de conduir à une bonne pureté de la zéolithe¹⁴⁵.

Dans la synthèse des zéolithes la nature des réactifs et la composition du mélange réactionnel de départ sont des facteurs très importants. En effet, une source de silice très réactive favorise, d'une part la formation d'une phase métastable et conduit d'autre part, à l'augmentation du nombre de sites de nucléations et par conséquent à des cristaux de petite taille.

Une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine bien défini des rapports Si/Al du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à une phase

amorphe soit à un mélange de phase. Ainsi des nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine étroit du rapport Si/Al.

La composition minéralogique de l'échantillon d'argile utilisée influence bien sûr la formation des zéolithes, mais aussi la température de calcination pour détruire la structure argileuse et obtenir une phase quasi-amorphe, la température, la durée de synthèse et la quantité de l'agent minéralisant et structurant qui est généralement NaOH.

I.7.1. Influence de la nature des phases argileuses

Un échantillon d'argile naturelle peut être constitué d'une ou plusieurs phases argileuses (smectite, kaolinite, illite...), parfois ces phases argileuses peuvent contenir des impuretés tel que le quartz, la matière organique... vu la diversité de la composition minéralogique d'un échantillon d'argile naturelle, plusieurs traitement thermique et chimique^{138,143,145} ont été proposés pour leur amorphisation, avant de les utiliser comme réactif pour la synthèse des zéolithes.

L'argile de type kaolinite est considérée comme une argile idéale pour la synthèse des zéolithes, vu son amorphisation complète à 650°C. La kaolinite calcinée à cette température est appelée métakaolinite. Cependant, certaines structures argileuses (illite, smectite..) et certaines impuretés telles que le quartz résistent à cette température et c'est pour cette raison que d'autres traitements peuvent être nécessaires pour l'amorphisation de ces minéraux.

I.7.2. Influence de la quantité de NaOH

La quantité de NaOH est considérée parmi les paramètres principaux de la formation des phases zéolithiques. En effet, NaOH présente la source d'agent minéralisant (OH⁻) et d'agent structurant (Na⁺). Les anions OH⁻ agissent sur la solubilité des espèces chimiques présentes dans les précurseurs (Si, Al, Fe,) et les espèces chimiques viennent poly-condenser ou cristalliser autour des Na⁺. A des fortes concentrations en NaOH la formation des phases zéolithiques plus denses telles que les CAN et SOD sont favorisées¹⁴⁶.

I.7.3. Influence du p H

La plupart des zéolithes sont synthétisées en milieu fortement basique car les ions OH⁻ rendent les réactifs de départs mobiles et favorisent les réactions de condensation et d'hydrolyse.

I.7.4. Influence de la température de synthèse

Dans la synthèse hydrothermale des zéolithes à partir d'argile, la température est un élément nécessaire pour la formation des phases zéolithiques, car elle agit à la fois sur la cinétique de la dissolution, de la nucléation et de la croissance.

Dans le tableau I.9 nous résumons quelques travaux de la littérature sur la synthèse des zéolithes à partir d'argile. Ayele et al ont utilisé un échantillon d'argile composé de phases de kaolinite, micas et quartz ; cette synthèse a contribué à la formation des zéolithes LTA et SOD. La concentration de NaOH utilisée est de 3M, la température est de 100°C et la durée de synthèse a été testée entre 1h et 24h. Ils ont montré qu'à une durée de synthèse courte (1-6h) la formation de zéolithe de type LTA qui possède une structure non dense peut avoir lieu. Par contre en augmentant la durée de synthèse entre 12 et 24h la formation de zéolithe de type SOD a eu lieu. Ce type de zéolithe possède une structure dense, ce qui confirme que l'augmentation de la durée de synthèse provoque la formation de zéolithes de structure plus dense.

En utilisant un échantillon d'argile composé de bentonite, kaolinite et de feldspath, Garshasbi et al ont synthétisé des zéolithes 13X, mais la pureté est limitée. Ils ont adopté un protocole de synthèse avec agitation des précurseurs (argile et 3M NaOH) pendant 120h, suivi d'un traitement hydrothermal à 65°C pendant 72h : aucun prétraitement thermique n'a été fait pour l'amorphisation des précurseurs, ce qui peut être à l'origine de la mauvaise pureté de la zéolithe 13X synthétisée. Dans le même contexte nous pouvons citer les travaux de Chen et al qui ont suivi une étape de calcination à 800°C de l'argile utilisée suivi par un traitement par le HCl pour enlever les résidus de matière organique. Après le lavage pour enlever le reste du Cl⁻, le mélange est traité par différentes concentrations de NaOH (2.05-2.55M) et mis en agitation pendant 4h à T= 90°C, puis le mélange subit un traitement hydrothermal pendant 4h à T= 80-85°C. Ces synthèses ont contribué à la formation de zéolithes de type LTA. Fardjaoui et al, ont utilisé une argile de type kaolinite pour synthétiser des zéolithes de type LTA. Ils ont calciné la kaolinite à 650°C pendant 2h suivi d'un traitement avec une solution de NaOH de 3M sous condition hydrothermale pendant 20h et à T=100°C.

Tableau.I.5	. Quelques ex	xemples de sy	nthèse des z	zéolithes à	partir d'	argile à	pression a	utogène
-------------	---------------	---------------	--------------	-------------	-----------	----------	------------	---------

Argile	Traitement	Agent minéralisateur	Agent structurant	Concentrati -on	T (°C)	Durée	Ajout SiO ₂ ou carbonate	Zéolithes obtenues	Références
Kaolinite + Qz + Mica	600(3h) Ajout NaOH chauffage à 50°C (3h)	OH-	Na+	3M	100	1-6h 12- 24h	-	LTA SOD	(Ayele et al.,2016) 105
Kaolin + Bentonite+ feldspath	Agitation 120h At room temperature	OH-	Na+	4M	65	72h	-	13X mauvaise pureté	(Garshasbi et al., 2017) ¹⁰⁷
Argile	800°C(4h) Ajout HCl, lavage, ajout NaOH agitation 90°c (4h)	OH-	Na+	2.35M 2.55M 2.05M	80-85	4h	Ajout de HCl Pour enlever les impuretés	LTA	(Chen et al., 2016) ¹⁴⁷
Kaolinite	650°C (2h)	OH-	Na+	3M	100	20h		LTA	(Fardjaoui et al., 2017) ¹⁴⁸

I.8. Matériaux pour l'adsorption des ETM et des Chlorophénols

I.8.1. Adsorption sur les argiles

L'argile est l'un des adsorbants naturels les plus utilisés pour l'adsorption des ETM vu leur grande aire spécifique et leur importante capacité d'échange cationique (cas des argiles de type smectite). Breeger et al¹⁴⁹ont étudié l'adsorption /désorption de Cd, Cu, Pb, Zn et Ni sur trois types d'argile : l'illite, la beidellite et la montmorillonite ; ils ont prouvé la grande affinité de ces ions métalliques pour la montmorillonite, la meilleure affinité des ions Pb²⁺ pour l'illite.

D'autre études ont été faites sur l'influence de pH et de la présence de matières organiques sur l'adsorption des métaux par différents types d'argile^{53,56,62,64,150–153}. Ils ont montré que la présence de ligands dans la solution influence l'adsorption des métaux lourds sur les différents types d'argile. Cet effet est fonction du ligand et du métal considérés. Ils ont classé l'affinité des différents métaux vers les argiles dans l'ordre suivant: $Cr^{3+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+} < Mn^{2+}$.

Certaines études ont été faites sur des argiles activées avec des acides dans le but d'améliorer leur pouvoir d'adsorption ^{154–156}. Ces travaux ont montré que l'adsorption des métaux sur des argiles

activées est meilleure que sur les argiles naturelles. Plus récemment, d'autres travaux ont montré que les argiles organophiles (ou modifiées)^{157–159}, possèdent une grande affinité vis-à-vis les ETM. Dans le tableau suivant (tableau. I.7.) nous indiquons, pour comparaison ultérieure, quelques résultats de l'adsorption des ETM sur des argiles naturelles, des argiles activées et des argiles organophiles.

Adsorbant	Quantité adsorbée (mg/g)			
	Pb(II)	Cd(II)		
Kaolinite	11.2 (Gubta et al., 2005) ¹⁶⁰	9.9 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹		
ZrO-Kaolinite	10.7 (Gubta et al., 2005) ¹⁶⁰	9.7 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹		
TBA-Kaolinite	9.4 (Gubta et al., 2005) ¹⁶⁰	9.8 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹		
Na-Bentonite	38 (Ayari et al., 2005) ¹⁶²	26.2 (Álvarez-Ayuso et al., 2003) ¹⁶³		
Na-Montmorillonite	9.5 (Abollino et al., 2003) ¹⁶⁴	5.2 (Abollino et al., 2003) ¹⁶⁴		
ZrO- Montmorillonite	26.6 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹	27.7 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹		
TBA-Montmorillonite	22.2 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹	30 (Gubta et al., 2006) ¹⁶¹		
Kaolinite activée	12.1(Gubta et al., 2005) ¹⁶⁰	11.4(Bhattacharyya et Gubta, 2008) ¹⁵⁸		
Montmorillonite activée	34(Gubta et al., 2005) ¹⁶⁰	33.2(Bhattacharyya et Gubta, 2008) ¹⁵⁸		

Tableau.I.7.	Adsorption	des ETM	sur des argiles	naturelles et	modifiées
--------------	------------	---------	-----------------	---------------	-----------

I.8.2. Adsorption sur le charbon actif

Le charbon actif est un bon adsorbant pour les ETM. Demribas et al $(2004)^{29}$ ont étudié l'influence de pH sur l'adsorption de certain ETM sur le charbon actif. L'adsorption du Pb(II) et Cd(II) est élevée à pH compris entre 3 et 6. Ils ont montré que le Cd(II) a une meilleure affinité que le Pb(II) le vis-à-vis du charbon actif. Nous citons dans le tableau suivant (tableau. I.8.), les résultats de quelques travaux de recherches faites sur d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par des charbons actifs. Par unité de masse ils sont aussi performants, voire plus, que les argiles.

Tableau.I.8. Adsorption de	$Cd(II) \ et$	Pb(II) sur des	charbons	actifs
----------------------------	---------------	----------------	----------	--------

Adsorbant	Quantité adsorbée (mg/g)			
	Pb(II)	Cd(II)		
Charbon actif	22.8(Kobya et al., 2005) ¹⁶⁵	33.5 (Kobya et al., 2005) ¹⁶⁵		
Charbon actif composite	-	52.6 (Sharififard et al., 2017) ¹⁶⁶		
Charbon actif-KOH	36.2 (Van Thuan et al., 2017) ¹⁶⁷	-		

I.8.3. Adsorption sur les zéolithes

Vu leur structure tridimensionnelle, leur importante capacité d'échange de cations (CEC), leur grande surface et leurs caractéristiques structurales, les zéolithes sont l'un des matériaux poreux les plus utilisés dans le traitement des eaux usées riches en ETM. Dans le tableau suivant (tableau. I.9.), nous citons quelques études qui ont été faites sur l'adsorption des ETM par différents types de zéolithes.

Adsorbant	Quantité adsorbée (mg/g)			
	Pb(II)	Cd(II)		
Clinoptilolite naturelle	42.6 (Hernández-Montoya et al.,	3.7 (Hernández-Montoya et al.,		
	2013) ¹⁶⁸	2013) ¹⁶⁸		
Zéolithe modifiée avec le Fer	154.6 (Kong et al., 2017) ¹⁶⁹	63. (Kong et al., 2017) ¹⁶⁹		
Zéolithe de type Erionite	54.3 (Hernández-Montoya et al.,	9.5(Hernández-Montoya et al.,		
	2013) 168	2013) ¹⁶⁸		
Zéolithe Na-Y	65.2 (Elwakeel et al., 2017) ¹⁷⁰	79.7(Elwakeel et al., 2017) ¹⁷⁰		
Zéolithe X	420.6 (Apiratikul et al 2008) ¹⁷¹	98 (Apiratikul et al., 2008) ¹⁷¹		
Sodalite	157 (Luo et al., 2016) ¹⁰⁸	-		

Tableau.I.9. Adsorption de Cd(II) et Pb(II) sur des zéolithes

En comparant ces différents résultats d'adsorption des ETM sur les argiles, le charbon actif et les zéolithes, on remarque que les zéolithes possèdent des capacités d'adsorptions très élevées par rapport aux autres adsorbants, c'est pour cette raison que notre étude est en partie consacrée à la synthèse des zéolithes à partir d'argile et leur utilisation pour la dépollution des eaux usées riches en ETM.

La Tunisie par sa constitution géologique possède d'importants gisements d'argiles susceptibles d'applications industrielles et technologiques. Dans le cadre de notre étude nous nous sommes intéressés à la synthèse de différents types de zéolithes en utilisant une argile naturelle prélevée au nord de la Tunisie.

I.8.4. Adsorption des chlrophénol sur les argiles organophiles

Les argiles modifiées sont parmi les adsorbants les plus efficaces pour l'adsorption des chlorophénols. Dans le tableau suivant nous présentons quelques travaux sur l'adsorption du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol sur des argiles organophiles comparés à d'autres matériaux adsorbants.

Polluant	Argile organophile	Capacité	Référence
		d'adsorption (mg/g)	
4-chlorophénol	HDTMA-	43.30	(Rawajfih et Nsour 2006) ¹⁷²
	montmorillonite		
4-chlorophénol	Charbon actif	188	(Hameed et al., 2008) ⁵⁹
4-chlorophénol	Silice nanoporeux	29	(Ding et al 2016) ¹⁷³
3-chlorophénol	Carbone à base de	12,9	(Wang et al ., 2007) ¹⁷⁴
	paille de riz		
3-chlorophénol	Boues de papier	1	(Calace et al 2002.,) ¹⁷⁵

Tableau. I. 10. Adsorption de 3-chlorophénol et 4-chlorophénol sur différents adsorbants

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté brièvement le problème de la pollution des eaux par les ETM rejetés par l'industrie. Nous avons cité les différents effets néfastes des ETM (Pb(II) et Cd(II)) et des chlorophénols (3-chlorophénol et 4-chlorophénol) sur l'environnement et l'être humain et nous avons présenté les différents procédés de dépollutions des eaux industriels riches en ETM et en chlorophénols. Pour répondre à cette problématique, nous avons présenté une analyse bibliographique sur les différents matériaux utilisés pour l'élimination des ETM et des chlorophénols présentes dans les eaux usées. Parmi ces matériaux, les argiles organophiles constituent des bons adsorbants des chlorophénols et nous avons présenté dans un premier lieu les principes de leur synthèse. Nous nous sommes intéressés aussi aux méthodes de synthèse des zéolithes à partir d'argile et les différents paramètres qui contrôlent leur formation. Dans les chapitres suivants nous allons étudier la synthèse des argiles organophiles et des zéolithes à partir d'argile sinsi que leurs efficacités respectives pour l'élimination des chlorophénols et des ETM.

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux échantillons d'argile prélevés en Tunisie (voir figure.II.1.) :

- un échantillon collecté dans le Nord de la Tunisie à "Ghardimaou", noté Agh, composé de deux phases argileuses (Illite et kaolinite) et de quartz.

- un échantillon collecté dans le Sud de la Tunisie dans la région de Gafsa sur le site de « stah gafsa
», noté Ags, composé de trois différentes phases argileuses (illite, kaolinite et smectite) et de quartz.



Figure. II.1. Cadre géographique des argiles étudiées

II.1. Purification des échantillons

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à limiter l'hétérogénéité de notre échantillon d'argile utilisé pour la synthèse des zéolithes dans le but d'utiliser des précurseurs de même composition chimique et donc avoir des produits de synthèse reproductibles. La séparation des fractions argileuses (<2µm) se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'échantillon dispersée dans l'eau. Nous avons adapté pour chaque échantillon un procédé de purification spécifique selon la nature des phases argileuses présentes et selon le type

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

d'utilisation d'échantillon. L'échantillon (Ags) a été utilisé pour la synthèse d'argile organophile vu la présence d'une phase smectitique dont les cations interfoliaires peuvent être facilement échangés avec les tensioactifs. Nous avons procédé d'abord à un échange sodique vu la forte dispersion et la facilité de séparation d'argile sodique des autres phases et aussi parce que les cations de sodium sont facilement échangeables avec les tentioactifs.

L'extraction des phases argileuses est conduite selon un schéma classique proposé par Van Olphan (1963)¹⁷⁶ selon le protocole suivant :

- Mise en suspension du matériau brute (Ags (100g)) dans 300ml d'une solution saturée de chlorure de sodium (1M).

La réaction d'échange cationique entre l'argile (Ags) et la solution de NaCl (1M) est régie par l'équation suivante :

Argile- M^{x+} + xNaCl Argile-Na_x + MCl_x

Où (M^{x+} représente le cation interfoliaire de charge x).

M peut être : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+ ...).

- Agitation mécanique de la suspension d'argile durant 12 heures.
- Centrifugation (4000 trmin⁻¹ durant 30 mn).
- Récupération de la fraction argileuse.

Cette procédure est répétée 5 fois et au début de chaque cycle la solution de NaCl est renouvelée. Le contrôle de l'échange sodique est assuré par DRX, la smectite sodique est caractérisée par un pic de diffration vers $d_{001}=12A^{\circ 177}$.

L'excès de chlorure est par la suite éliminé par lavages successifs à l'eau distillée. L'absence de chlorure est vérifiée par le test au nitrate d'argent selon la réaction suivante :

 $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(S)$ (précipité blanc)

On peut résumer le protocole de la purification de l'argile brute par l'organigramme suivant (figure. II.2.).



Figure.II.2.Préparation d'argile purifiée à partir d'un échange sodique

Cependant, pour l'échantillon (Agh) que nous avons utilisé pour la synthèse des zéolithes, il n'est pas nécessaire de faire un échange sodique. Donc nous avons adapté le même principe de lavage (Figure.II.2.) en remplaçant la solution de NaCl (1M) par une solution d'acide chlorhydrique (0.1M) avec des lavages successifs pour enlever les traces de matière organique ou de carbonates qui peuvent conduire à la formation des phases zéolithiques indésirables.

II. 2. Méthodes de caractérisation des matériaux

La détermination des caractéristiques des échantillons d'argile utilisés et des nano-adsorbants synthétisés (argiles organophiles et zéolithes) nécessite le concours de plusieurs techniques pour accéder aux différentes données tels que les compositions chimiques et les propriétés physicochimiques et structurales des argiles étudiées et des matériaux synthétisées. Des techniques locales

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

et globales sont alors utilisées dans ce but. Dans la suite du chapitre nous décrivons ces différentes techniques utilisées ainsi que leurs principes et les paramètres qu'elles peuvent mesurer.

II.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X¹⁷⁸nous a permis la caractérisation de la structure des argiles de départ et des différents matériaux synthétisés dans ce travail.

II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Découvert en 1895 par le physicien allemand Röntgen. La production des rayons X se fait par le bombardement d'une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées) par des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement qui sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense.Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54$ Å et le molybdène, λ = 0,709 Å (après élimination de Kß. Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument permet d'obtenir un diffractogramme d'une résolution plus élevée que dans le cas d'un diffractomètre "classique" utilisé en laboratoire.

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : donc un cristal constitue un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

Pour que les ondes diffusées ne s'annulent pas par interférences, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés soit égale à un nombre entier de λ , d'où la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl}: distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques successifs de la famille (hkl).

 θ : angle de Bragg entre le faisceau incident et la direction de la famille (hkl).

n: ordre de diffraction (nombre entier).

La courbe, traduisant la variation de l'intensité du faisceau de rayons X diffracté détecté en fonction de l'angle de déviation 20 du faisceau incident, obtenue s'appelle diffractogramme de l'échantillon étudié.



Figure.II.3. Principe de la diffraction de rayon-X

L'appareil utilisé est le diffractomètre SIEMENS D5000 automatisé. Le générateur à haute tension est réglé à 40KV et 40 mA. Le tube des rayons X scellé possède une anode en cuivre qui émet un rayonnement de longueur d'onde 1,54 A° (raie K α). Le balayage angulaire s'effectue de 2 θ = 2 à 65° pour les poudres et pour les lames orientées. La vitesse de balayage utilisée est de 0,02° (2 θ) par seconde. Les acquisitions sont effectuées sur échantillons fixes pour les lames orientées et pour les poudres.

L'échantillon est placé au centre du cercle goniométrique sur une platine avec un niveau bien plan. L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe du goniomètre de même que le détecteur. Ces deux mouvements sont synchronisés de façon que lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ le détecteur tourne d'un angle 2 θ (Figure.II.4.).


Figure.II.4. Schéma de montage en réflexions d'un diffractométrie Rayon X.

II.2.1.2. Conditions opératoires

La diffraction de rayons X est un moyen efficace pour l'identification des minéraux argileux.

Les diffractogrammes sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses (ϕ < 2 μ m). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl).

Dans le second cas, la suspension argileuse est étalée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural), ce qui permet de déceler uniquement les raies (001), correspondants aux plans structuraux, sur lesquels l'identification est basée.

Après diffraction, on obtient un diagramme représentant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2 θ . Toutefois il faut considérer les différents ordres de diffraction n. Une même espèce argileuse aura donc plusieurs pics de diffraction correspondant à différentes valeurs de d: d/1 (n=1), d/2 (n=2), d/3 (n=3),...

La technique des lames orientées a été réalisée sur la fraction inférieure à $2 \mu m$ car elle nécessite la séparation de la phase minérale argileuse. Ceci consiste à introduire une quantité d'argiles dans une éprouvette contenant d'eau distillée. Après une décantation de l'ensemble pendant 16 heures, quelques gouttes de cette suspension sont ensuite étalées sur une lame de verre.

Cette dernière est séchée à l'air pendant 24 heures.

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire compris entre 2° et 60° en 2θ .

II.2.1. 3. Identification des différentes espèces argileuses par DRX

Un grand nombre de phyllosilicates lamellaires se présentent sous forme hétérogène. Si on ajoute à ceci la relation de ces minéraux avec l'eau qui peut introduire une hétérogénéité supplémentaire (plusieurs états d'hydratations), l'interprétation des diagrammes de DRX, dans le but d'identifier les différents types de feuillets, devient très compliquée. Ainsi, pour pouvoir identifier les différents types de feuillets dans un minéral naturel, on fait appel à certains comportements spécifiques par traitements chimiques ou thermiques. En effet on utilise un solvant organique (l'éthylène glycol) qui présente l'avantage de stabiliser l'espace interfoliaire des feuillets expansibles à deux couches. Un prétraitement thermique à 550°C conduit à la déshydroxylation de la smectite et la destruction des phases kaolinite pour avoir des phases quasi-amorphes qui constituent un bon précurseur pour la synthèse des zéolithes. La déshydroxylation de la smectite et la destruction des phases kaolinite a été vérifiée par la disparition des réflexions correspondantes.

Le bilan des variations cristallographiques des phyllosilicates selon différents traitements physicochimiques peut être résumé dans le tableau. II.1.

	Air	Ethylène-glycol	Chauffé à 550°C
Kaolinite	7 Å	7 Å	disparait
Illite /Micas	10 Å	10 Å	10 Å
Smectite (Na, Ca)	12.5 Å ,15.6 Å	18 Å	10 Å
Vermiculites	14 Å	14 Å	14 Å
Chlorites	14 Å	14 Å	14 Å

*Tableau. II. 1. Variations de distances interfolières des phyllosilicates selon les traitements physicochimiques*¹⁷⁹¹⁸⁰

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le cadre de cette thèse, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique essentielle pour l'identification du type de zéolithe synthétisée. En effet chaque type de zéolithe possède une morphologie spécifique.

Cette technique permet d'obtenir des grossissements importants (jusqu'à 50 000x). Donc à l'échelle de quelques nanomètres il devient possible d'observer les cristaux avec une grande netteté, de les identifier par leur forme, leurs dimensions précises et la texture de leur surface.

Nous pouvons décrire le principe de la microscopie électronique à balayage de la manière suivante¹⁸¹: un faisceau d'électrons (une sonde électronique fine) est projeté sur l'échantillon à

analyser. L'interaction entre le faisceau d'électron et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique qui sera transmis à un écran. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est possible, d'obtenir une cartographie (une image de la surface des cristaux) d'une zone

d'échantillon. En effet, un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique qui produit un faisceau sur l'échantillon, aussi d'un platine porteobjet qui permet le déplacement de l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs qui permettent de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. Afin de pouvoir éliminer une grande partie des électrons incidents par l'intermédiaire du porte-échantillons, car le flux d'électrons incident est très élevé, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice.

Nous avons préparé nos échantillons à observer en disposant quelques milligrammes de solide sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis nous les avons métallisés (10 à 20 nm d'or, pour certains échantillons nous les avons métallisés en utilisant le carbone) par pulvérisation cathodique.

II.2.3. Microsonde électronique

Plusieurs techniques, basées sur des principes d'interaction électrons-matière, peuvent être couplés au microscope électronique pour déterminer des analyses complémentaires. Le microscope que nous utilisons est couplé à un système de microanalyse chimique EDX (analyse dispersive en énergie des rayons X).

L'analyse par microsonde électronique est basée sur l'émission de photons X d'un échantillon soumis à un bombardement électronique. Dans le cadre de cette thèse, l'analyse du spectre X se fait par dispersion de l'énergie (ou EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy).

Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon.

L'énergie hv du photon X, généré par la désexcitation d'un atome suite au départ d'un électron secondaire, est caractéristique des transitions électroniques de l'atome, et donc de sa nature chimique. On parle de *raie d'émission caractéristique*. Les éléments légers (faible numéro

atomique Z) émettent des photons X de faible énergie ; ces photons sont facilement absorbés par les autres atomes, et notamment par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur. De plus, les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X. Les intensités des raies émises par les éléments légers sont donc faibles et leur détection et quantification sont par conséquent très difficiles.

L'analyse par microsonde électronique est effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 FEG équipé d'une sonde EDX (Energy Dispersive X-ray fluorescence) OXFORD ISIS-ENERGY (taille du spot : 5µm). Les échantillons à analyser sont préalablement recouverts d'un dépôt de carbone ou d'or. Cette technique a servi à doser essentiellement l'aluminium, le silicium et le sodium dans les cristaux de zéolithes synthétisés et donc a permis d'estimer le rapport Si/Al et le taux de cations de compensation ; ces deux informations importantes jouent un grand rôle pour l'identification du type de zéolithe synthétisée, mais avec une incertitude importante due aux faibles valeurs mesurées. Pour certaines zéolithes qui contiennent des carbonates dans leurs canaux (cas des Cancrinites) l'estimation du carbone présent dans la structure est impossible dans le cas où les échantillons sont recouverts d'un dépôt de carbone.

II.2. 4. Spectroscopie Infrarouge(IR)

La spectroscopie d'absorption IR est une technique qui fournit des informations locales sur la nature des liaisons chimiques. Cette technique est basée sur l'interaction rayonnement infrarouge - matière. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire avec création d'un champ électromagnétique périodique.

La fréquence de vibration (υ) entre deux atomes A (de masse m_A) et B (de masse m_B) peut être assimilé à celui d'un oscillateur harmonique (de moment dipolaire μ_{AB}), donnée par les relations suivantes :

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2\Pi} \sqrt{\frac{K_{AB}}{\mu_{AB}}}$$
$$\mu_{AB} = \frac{m_A * m_B}{m_A + m_B}$$

Avec K est la constante de ressort pour la liaison.

L'énergie absorbée par l'échantillon provoque une variation de son état de polarisation ou des transitions entre ses états d'énergies vibrationnels. Le domaine IR s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹. Les différentes radiations absorbées dans ce domaine constituent le spectre d'absorption IR.

L'examen des bandes observées sur ce spectre permet d'identifier les groupements fonctionnels d'une molécule et de déceler les impuretés dans un produit.

Deux principaux types de vibration sont mis en jeu :

- Les vibrations d'élongation qui correspondent à l'étirement d'une liaison A-B. Elles se situent dans le domaine de nombres d'ondes élevées.
- Les vibrations de déformation qui correspondent aux vibrations d'angles de valence d'un groupement A-X-B. Elles se situent dans le domaine de faibles nombres d'ondes.

La spectroscopie infrarouge (IR) est importante dans l'étude et la caractérisation des argiles et des zéolithes,. Les spectres infrarouges d'un silicate (argile, zéolithe) contiennent principalement deux régions :

1- Les vibrations dues aux groupements hydroxyles OH :

- \downarrow Vibration de valence entre 4000 et 3450 cm⁻¹.
- \downarrow Vibrations de déformation entre 950 et 650 cm⁻¹.

2- Les vibrations du réseau : l'ion Si⁴⁺ exerce une action polarisante intense sur les oxygènes et tend en contre partie à diminuer leur interaction avec les cations de la couche octaédrique. En conséquence, les vibrations Si-O sont plus intenses que les bandes attribuables aux paires

M-O (M étant le cation métallique octaédrique) :

- ↓ Vibration de valence Si-O entre 1200 et 700 cm⁻¹.
- ↓ Vibration de déformation Si-O entre 600 et 400 cm⁻¹.

Les spectres IR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) de type Nicolet infrarouge 200 (figure. II.5.)



Figure. II.5. Spectromètre d'absorption infrarouge

Cette technique nous a permis en premier lieu de vérifier l'absence de carbonate avant l'utilisation des précurseurs pour la synthèse des zéolithes et en deuxième lieu elle nous a permis de prouver la présence ou non de carbonate dans les phases zéolithiques obtenues.

II.2.5. Analyses thermiques et gravimétriques

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de déterminer la température d'amorphisation de la kaolinite ainsi que l'étude de la stabilité thermique des différents matériaux étudiés.

L'analyse thermogravimétrique¹⁸²(ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps sous atmosphère contrôlée. Dans le cas d'une courbe thermogravimétrique présentant plusieurs pertes de masse successives, la détermination des variations de masse individuelles s'obtient par soustraction des différents plateaux du thermogramme.

Dans cette étude nous avons utilisé un appareil de type TGA Q500 de TA Instruments équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1000°C avec un balayage de gaz vecteurs (Ar, He, N₂, Air...)

Les expériences ont été réalisées sous un flux d'air sec (100 mL/min) dans un domaine de température comprise entre 25 et 900°C avec une rampe de 5°C/min. La masse d'adsorbant utilisée était environ de 30 mg.

II.2.6. Manométrie d'adsorption de diazote

Les mesures de manométrie d'adsorption d'azote permet à l'aide de différentes méthodes de calcul, d'estimer le volume poreux et l'airespécifique des échantillons étudiés¹⁸³.

L'estimation du volume poreux et de surface spécifique sont basés sur l'exploitation de l'isotherme d'adsorption/désorption de diazote à 77K pour des pressions comprises entre 0 et la pression de

vapeur saturante de la substance adsorbable. Les quantités adsorbées sont déterminées en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux. Elles sont calculées par différence entre la quantité de gaz introduite et la quantité de gaz restant dans la phase vapeur pour chacune des doses à condition de connaître le "volume mort". Le volume mort de la cellule contenant l'échantillon est la différence entre le volume de la cellule vide et le volume occupe par l'adsorbant. Au cours de ce travail les mesures de manométrie d'adsorption de diazote ont été réalisées sur l'appareil ASAP 2010 de la société Micromeritics.

L'adsorbant à caractériser (environ 100 mg) est placé dans la cellule d'adsorption puis dégazé sous vide. Le dégazage préalable aux mesures s'effectue en deux étapes : une heure à 90 °C, puis une nuit à une température bien déterminée selon les caractéristiques de stabilité thermique de matériaux étudié. Après dégazage la cellule est placée dans le diazote liquide à 77K, ce qui permet de maintenir une température constante.

Le diazote est introduit par doses successives dans la cellule jusqu'à atteindre l'équilibre. Les isothermes d'adsorption obtenues représentent la quantité de matière adsorbée par l'échantillon en fonction de la pression relative à température constante.

II.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption physique

L'allure des isothermes d'adsorption physique nous permet de déterminer les caractéristiques structurales du matériau étudié. La première classification des isothermes a été proposée par Brunauer, Deming et Teller¹⁸⁴ en cinq types, cette classification a été complétée par la suite en huit types¹⁸⁵ (Figure.II.6.)

- L'isotherme de type I traduit une saturation de l'adsorbant étudié à des pressions faibles. Cette isotherme caractérise des matériaux qui présentent uniquement des micropores qui se remplissent à faible pression. L'isotherme de type I(a) correspond à des solides microporeux possédant des pores de diamètres inférieurs à 1 nm. Par contre, l'isotherme de type I(b) caractérise des matériaux avec une distribution de taille de micropores plus grande.

- L'isotherme de type II caractérise des matériaux qui ne possédent pas de porosité ou à des matériaux macroporeux. Cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

- L'isotherme de type IV possède la même allure que l'isotherme de type II pour les pressions relatives les plus basses. Par contre, pour les pressions les plus élevées elle est caractérisée par un palier de saturation. Cette isotherme est obtenue dans le cas des solides mésoporeux. La "marche"

dans l'isotherme correspond au phénomène de condensation capillaire qui est toujours accompagné par une hystérésis de la branche de désorption.

L'isotherme de type IV (a) est caractérisée par une condensation capillaire qui donne lieu à une hystérésis entre les courbes de désorption et d'adsorption. Par contre l'isotherme de type IV (a), on n'observe pas d'hystérésis, cette isotherme est caractéristique des solides qui ont des mésopores possédant une largeur inférieure à une valeur critique qui dépend de l'adsorbable, de la forme des pores et de la température.

- Les isothermes de types III et V caractérisées par une adsorption très faible à des pressions basses. Cette allure au début de l'isotherme d'adsorption est interprétée par la présence des faibles interactions adsorbant/adsorbable, par exemple l'eau sur des surfaces hydrophobes.

L'isotherme d'adsorption à marches du type VI caractérise l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles la formation successive des couches adsorbées a eu lieu.



Figure.II.6. Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC¹⁸⁵

II.2.6.2. La méthode BET

Les aires spécifique des adsorbants étudiés, ont été estimées en utilisant la méthode BET, notée ainsi d'après le nom de ses inventeurs Brunauer, Emmet et Teller¹⁸⁶.

En théorie, cette méthode permet de calculer l'aire spécifique à partir de la quantité de molécules adsorbées à la monocouche et en connaissant l'aire occupée par une molécule d'absorbable sur la surface du solide, donnée par l'équation suivante :

$$(BET) = \frac{A}{m_s} = (n_m^a) . N_A . \sigma_m \text{Eq(II.1)}$$

Avec la quantité adsorbée à la monocouche pour un gramme d'adsorbant notée n_m^a . La masse d'adsorbant est notée m_s , N_A est la constante d'Avogadro et σ_m correspond à l'encombrement superficiel de l'adsorbable. Dans le cas du diazote adsorbé à 77K, la valeur recommandée par l'IUPAC¹⁸⁵ est de 0.162nm².

L'équation dite transformée BET, qui permet d'obtenir les paramètres n_m^a et C, s'écrit sous sa forme linéaire (Equation II.2)

$$\frac{P/P0}{n^{a}(1-\frac{P}{P0})} = \frac{1}{n^{a}{}_{m}C} + \frac{(C-1).P/P0}{n^{a}{}_{m}C}$$
 Eq (II.2)

Le paramètre C est une constante caractéristique de l'énergie d'adsorption telle que $C=e^{\frac{E_1-E_L}{RT}}$ Avec E₁, l'énergie d'adsorption en première couche et E_L l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable. Pour appliquer la loi BET il faut que la valeur du terme énergétique C soit positive.

Le tracé de la variation de $\frac{P/P0}{n^a(1-\frac{P}{P_0})}$ (Equation II.2) en fonction de la pression relative (P/P0) permet d'obtenir une droite dans le domaine de pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.35 dans le cas d'un système non poreux. Avec les valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite, nous pouvons alors calculer la quantité n^a_m et le paramètre C. Connaissant n^a_m nous pouvons calculer l'aire spécifique en utilisant l'équation II.1

Les hypothèses sur lesquelles est basée cette théorie sont valables uniquement sur un domaine de pressions relativement faibles. En effet le domaine de pression dans laquelle est calculée la surface BET est choisie de telle sorte à ce que la valeur de C soit positive et donc l'ordonnée a l'origine de la droite de l'équation transformée soit positive.

II.2.7. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode utilisée le plus souvent pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde bien définie. La spectroscopie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule après avoir subir une excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photon.

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance(A) de la solution comme suit :

$$A = \log (I_0/I)$$

La transmittance(T) est définie par la relation :

$T=(I/I_0)$ où $A= -\log T$

Pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution suit la loi de Beer-Lambert. Elle est proportionnelle à sa concentration (dans un certain domaine), et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

 A_{λ} : Absorbance où densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ .

c : Concentration de la substance absorbante (mol. L^{-1}).

l : Longueur du trajet optique (m).

 ε_{λ} :Coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution (mol⁻¹.m²).

Les spectromètres classiques comprennent les mêmes éléments qu'ils soient utilisés dans le domaine UV-visible ou dans le domaine IR : une source, un porte-échantillons, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture (Figure. II.7.).



Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Figure. II.7. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Dans cette thèse nous avons utilisé l'UV-visible (Agilent 1200 series) pour analyser les quantités des chlorophénols adsorbés sur des argiles organophiles par la méthode des restes.

II .2.8. Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative qui permet de déterminer des éléments majeurs et mineurs aussi bien que des éléments en traces.

Au cours du procédé d'absorption atomique une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse fournie l'énergie à un atome dans son état de base (état stable), ce dernier absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation instable. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité l'élément à doser dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

L'absorption atomique de flamme est l'une des méthodes les plus utilisée pour doser les ETM en solution. Le principe de la spectroscopie d'absorption atomique est résumé par la figure suivante (figure. II.8.). La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique. La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (dans notre cas, acétylène/air). Les ions en solution vont alors passés à l'état d'atome (atomisation). La lampe à cathode creuse envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser (dans notre cas pour le Pb λ = 217nm, et pour le Cd λ = 228.8 nm). Dans notre cas, le courant de la lampe à cathode creuse de plomb est égale à 5 mA et celui de cadmium est

égale à 4 mA. Après avoir réalisé une courbe de calibration nous pouvons mesurer l'absorbance, et donc la concentration d'ion en solution.



Figure. II.8. Principe de la spectroscopie en flamme

Dans notre étude, nous avons utilisé l'absorption atomique en flamme pour donner les proportions des éléments chimiques majeurs Al et Si lors de l'étude de la stabilité des matériaux et aussi pour déterminer la quantité adsorbée des ETM par les différents adsorbants.

II.2.9. Microcalorimétrie d'adsorption

Le terme calorimétrie désigne la mesure des énergies thermiques échangées au cours d'une transformation au sein d'un système physico-chimique. Différentes natures de transformations peuvent avoir lieu : changement d'état, modification de la structure ou recombinaison des entités atomiques ou moléculaires (Calvet 1958)¹⁸⁷.

Généralement, l'adsorption d'un adsorbat (molécule) sur un adsorbant (argile, zéolithe, charbon) est un phénomène exothermique sauf quelques exceptions telles que l'adsorption d'ions ou certains tensioactifs. Le processus d'adsorption provoque un dégagement de chaleur qui dépend de la nature et de la force de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'énergie d'adsorption peut être déterminée en utilisant la microcalorimétrie d'adsorption, cette technique permet d'avoir des informations importantes sur les interactions et la présence ou non de sites spécifiques d'adsorption pour l'adsorbant étudié.

Pour mesurer l'énergie d'interactions entre l'adsorbant (argile, zéolithes) et les ETM (Pb(II), Cd(II)) nous avons utilisé un microcalorimètre de type Tian-Calvet de TA instruments (modèle TAM III). Par la suite nous décrivons l'appareil utilisé ainsi que le protocole expérimental utilisé.

II.2.9.1. Appareil utilisé

La figure II.9. Illustre le dispositif expérimental TAM III de TA Instruments ainsi que les différents composants du calorimètre et les accessoires de mesure que nous avons utilisés pour faire nos mesures.

Le dispositif expérimental est composé par un thermostat, qui permet le contrôle de la température environnante du microcalorimètre avec une stabilité meilleur que 0.0001°C. Les échanges thermiques entre l'échantillon et le thermostat sont contrôlés par des thermopiles. A l'intérieure du thermostat nous avons deux parties, une partie échantillon et une référence. Dans la partie échantillon nous avons introduit notre échantillon en suspension avec le solvant dans une cellule en acier inoxydable. Cette cellule permet d'introduire un capillaire jusqu'à l'intérieur de la cellule où se trouve l'échantillon contenant l'adsorbant à étudier. Un capillaire permet l'injection dans la cellule de l'adsorbable contenu dans la seringue de stockage (250µL). L'injection est réalisée par un système de pousse-seringue programmable. Une hélice placée au bout d'une longue tige métallique introduite le long de la cellule de titration assure l'agitation du « milieu réactionnel » à l'aide d'un moteur d'agitation située à l'extérieur de l'enceinte du calorimètre. La chaleur produite par le phénomène d'adsorption dans la cellule qui contient l'adsorbant est échangée avec le thermostat. Les thermopiles servent à mesurer le flux de chaleur produit par l'échantillon. La chaleur transférée par les thermopiles n'influence pas la température du bloc calorimétrique, ce calorimètre est diatherme à conduction thermique ce qui permet de travailler en conditions pratiquement isothermes. La chaleur générée par l'échantillon crée un gradient de température entre les deux côtés de chaque thermocouple qui sont connectés en série qui va développer une force électromotrice aux bornes des thermopiles.

La partie référence, comme représenté Figure II.8 contient une cellule identique à celle présente de la partie échantillon. Par contre, elle contient uniquement du solvant avec une composition identique tout le long d'une expérience, elle n'est soumise à aucune agitation, et aucun système d'introduction extérieur n'est présent. Ces deux cellules (référence et échantillon) placées dans le même thermostat sont connectées en opposition. Avec ce montage, la différence de flux de chaleur entre la cellule échantillon et la cellule référence est obtenue sous forme d'un signal électrique différentiel (signal du calorimètre). Ce signal différentiel ne correspond qu'au flux thermique engendré par l'échantillon car il n'y a aucune activité thermique dans la cellule de référence. En effet, ce dispositif permet d'éliminer les perturbations extérieures, tels que la variation de température du thermostat.

Au niveau des compartiments référence et échantillon, des résistances sont disposées pour réaliser un étalonnage par effet Joule. Le signal obtenu lors de nos expériences est la différence de potentiel

aux bornes des thermopiles, cette force électromotrice dépend de la puissance thermique échangée. La conversion entre les deux grandeurs est obtenue par étalonnage du calorimètre.



Figure.II.9. Représentation schématique du dispositif expérimental TAM III de TA Instruments dans la configuration de nos mesures, ainsi les différentes parties du calorimètre et accessoires de mesure sont représentés.

II.2.9.2. Mode opératoire et principe

Dans notre cas, cette méthode consiste à initier une réaction d'adsorption en introduisant progressivement un adsorbat avec une seringue, dans la cellule en acier inoxydable contenant les autres réactifs (zéolithes, argiles + eau (solvant)).

Environ 10 mg d'adsorbant + 0.8ml d'eau sont mis dans la cellule en acier inoxydable ; cette cellule est fixée au montage de titration et introduite dans le compartiment échantillon du calorimètre. En parallèle, la cellule référence est introduite dans le compartiment référence du calorimètre avec la même masse de solvant que celle du côté échantillon.



Figure. II.10. Représentation schématique des étapes de préparation de l'échantillons pour une mesure de microcalorimétrie d'adsorption en phase liquide.

La titration permet de programmer les injections qui se font automatiquement par le pousseseringue (Figure II.9 et 10). Le volume de l'adsorbat pour chaque injection est d'environ 10μ L et nous avons utilisé 10 à 20 injections pour chaque expérience. L'agitation du système est assurée par un agitateur. Cette agitation est constante au cours de l'expérience et égale à 120 tours/minutes. Nous avons utilisé le mode « Heat Flow » du TAM III pour l'ensemble de nos mesures.

II.2.9.3. Détermination des enthalpies d'adsorption

La mise en contact de l'adsorbant et du soluté ajouté en présence du solvant entraine la «désorption » du solvant par déplacement de celui-ci par les molécules de solutés qui s'adsorbent, ce qui crée un flux de chaleur : ce flux est enregistré en fonction du temps (Figure.II.11). Entre chaque injection un temps suffisant permet d'atteindre l'équilibre. Les temps d'équilibres dépendent des couples soluté/adsorbant. Les chaleurs expérimentales Q_{exp} correspondant à chacune des injections successives sont calculées par l'intégration des différents pics du signal calorimétrique.



Figure.II.11. Exemple de signal (flux thermique en fonction du temps) obtenu par microcalorimetrie d'adsorption sur une MOF¹⁸⁸

Les chaleurs obtenues, correspondent à l'ensemble des phénomènes qui ont lieu au sein de la cellule échantillon à savoir la dilution du soluté dans le solvant et son adsorption. Donc nous avons :

$$Q_{exp} = Q_{adsorption} + Q_{dilution}$$
 (Eq.II.3)

Où $Q_{adsorption}$ et $Q_{dilution}$ sont respectivement la chaleur d'adsorption du soluté sur l'adsorbant et la chaleur de dilution du soluté dans le solvant.

La contribution de la dilution est prise en compte en réalisant un blanc, expérience similaire sans l'adsorbant.

Les expériences de titration calorimétrique s'effectuant à pression constante, les chaleurs mesurées peuvent être assimilées à des variations d'enthalpies :

$$Q_{exp} = \Delta_{adsorption} H + \Delta_{dilution} H$$
(Eq.II.4)

Où $\Delta_{adsorption} H$ et $\Delta_{dilution} H$ sont respectivement la variation d'enthalpie d'adsorption du soluté sur l'adsorbant et la variation d'enthalpie de dilution du soluté dans le solvant. Il est nécessaire de connaitre la quantité adsorbée dans la cellule calorimétrique afin de rapporter ces variations d'enthalpie à la quantité adsorbée pour chaque injection du soluté.

Au début, nous avons une masse m(s) d'adsorbant solide active en suspension dans une masse de solvant $m_{solvant}$ dans la cellule du calorimètre. Nous injectons une masse $m_{sm,inj}$ de solution mère de concentration C_i, qui correspond à un nombre de moles ni (= $C_{i.}m_{sm,inj}$) de soluté.

La quantité injectée ni est la somme de la quantité qui reste en solution (n_e) et de la quantité adsorbée (n_a) . Notant $\Gamma_a.m_{(s)}$, la quantité adsorbée, à partir de la conservation de la matière, nous avons la relation suivante :

$$C_{i.}m_{sm, inj} = \Gamma_{a.}m_{(s)} + C_{e} (m_{solvant} + m_{sm, inj}) \quad (Eq.II.5)$$

Avec Ce est la concentration à l'équilibre.

Donc la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre est :

$$\Gamma_a = \frac{c_{i.m_{sm.inj}}}{m_{(s)}} - \frac{(m_{solvant} + m_{sm.inj})}{m_{(s)}} Ce \qquad (Eq.II.6)$$

Pour chaque injection, les solutions de cette équation sont la quantité adsorbée Γ_a et la concentration d'équilibre *Ce*, elles représentent un point d'équilibre de l'isotherme d'adsorption. En connaissant l'équation de l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement, les valeurs Γ_a et *Ce* peuvent être calculées pour chacune des étapes par une méthode numérique. En effet, l'intersection de la droite correspondant à l'équation ci-dessus avec l'équation de l'isotherme d'adsorption, permet d'obtenir les solutions de cette équation.



Figure. II.12. Représentation schématique de la détermination de la concentration Ce et de Γa pour chacune des étapes enmicrocalorimétrie à partir de l'intersection de l'équation de l'isotherme et de la droite représentant l'équation II.6 qui traduit la conservation de la matière¹⁸⁸

II.2.10. Zétamétrie

Le potentiel zêta (ξ) permet une estimation de la charge de surface portée par les argiles et les zéolithes synthétisées et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption des différents adsorbats.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant la vitesse à laquelle ces particules se déplacent dans un champ électrique connu.

Dans une suspension, les ions proches de la surface de la particule seront fortement liés tandis que les ions qui sont plus loin seront faiblement liés formant ce qu'on appelle une couche diffuse.

À l'intérieur de la couche diffuse, il y a une limite théorique, plan de glissement, où tout ion à l'intérieur de cette couche limite se déplacera avec la particule lorsqu'elle se déplacera dans le liquide alors que les ions à l'extérieur de la frontière resteront où ils sont. Il existe un potentiel entre la surface de la particule et le liquide de dispersion qui varie en fonction de la distance de la surface de la particule - ce potentiel au plan de glissement est appelé le potentiel Zeta (Figure.II.14).

Le potentiel zêta est mesuré en utilisant une combinaison de la mesure techniques : Electrophorèse et vélocimétrie laser Doppler, parfois appelé électrophorèse laser Doppler. Cette méthode mesure à quelle vitesse la particule se déplace dans un liquide lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Une fois que nous connaissons la vitesse de la particule et le champ électrique appliqué, nous pouvons, en utilisant deux autres constantes connues de l'échantillon - viscosité et diélectrique constant, calculer le potentiel zêta



Figure.II.14. Schéma descriptif du potentiel zéta

Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme, les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement où est mesuré le potentiel zêta⁷¹.

Nous avons mesuré le potentiel zêta des argiles et des zéolithes afin de pouvoir déterminer leur charge de surface et par la suite, prédire le type d'interaction entre les particules de ces adsorbants et les adsorbants. Les mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil Malvern zetameter modèle Zetasizer Nano ZS.

II.3. Protocole de synthèse d'argile organophile

Dans cette étude la synthèse de l'argile organohile Ags-HDTMA a été réalisée selon une procédure classique qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales. Nous préparons d'abord l'argile sodique Ags-Na suivant le protocole détaillé dans la première partie. Après séchage et broyage de l'argile sodique préparée, environ 5g d'argile Ags-Na ont été dispersés dans 300ml de HDTMA en solution aqueuse à des concentrations souhaitées, puis la suspension a subi une agitation pendant 12h, puis centrifugation à 9000 tr.mn⁻¹ pendant 30 minutes. Ce processus a été suivi par des lavages successifs avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions Br⁻ en excès.

Les concentrations de HDTMA utilisées ont été exprimées en termes de CEC (93,6mmol/100g) que nous avons mesurée en utilisant la méthode de bleu de méthylène¹⁸⁹. Les différentes concentrations utilisées pour modifier l'argile Ags-Na sont présentées dans le tableau.II.2.

CEC initiale	0.5CEC	2.5CEC	3CEC
mmol initial (HDTMABr)	0,234	1,17	1,404

Tableau.II. 2. Différentes concentrations du tensioactif HDTMABr

II.4. Protocole de synthèse des zéolithes à partir d'argile

La kaolinite est le phyllosilicate le plus utilisé pour la synthèse des zéolithes vue sa grande réactivité avec les solutions alcalines et son amorphisation totale à 650 ° C. Par contre, les études qui ont été faites en utilisant des argiles composées de plusieurs phases argileuses (illite, smectite,...) restent limitées, vu la complexité de la préparation des précurseurs dans ce cas. En effet, dans le cas d'un échantillon formé par un mélange de phases argileuses il est difficile d'avoir une phase amorphe avec une bonne réactivité envers les solutions alcalines vue la présence de plusieurs phases argileuses qui ont des réactivités faibles avec les solutions alcalines telles que la soude.

Le protocole utilisé dans notre étude est bien détaillé dans la figure.II.15.



Figure.II.15. Protocole de synthèse des zéolithes

Après lavage de notre échantillon d'argile (Agh), une quantité a été calcinée à 650 ° C pendant 2 heures dans un four à l'air (figure.II.16); la poudre résultante (HC) a été ensuite récupérée et mélangée avec 25 ml de NaOH, avec différentes rapports NaOH /HC (0.66, 1, 4) ; après séchage ce mélange a été placé dans un four à 650 ° C pendant 2 heures.

Au cours de cette thèse nous avons étudié l'effet du CO_2 sur la formation des zéolithes. En effet la calcination en présence du CO_2 atmosphérique peut provoquer la formation des carbonates dans les précurseurs. Pour éviter la formation des carbonates, nous avons préparé les précurseurs sous argon, c'est-à-dire nous avons calciné l'argile dans un four sous argon à 650°C pendant 2h, la poudre résultante (HC) a été ensuite récupérée et mélangée avec 25 ml de NaOH, avec différents rapports NaOH /HC (0.33, 0.66, 1, 4) ; après séchage ce mélange a été placé dans un four sous argon à 650 ° C pendant 2 heures.



Figure. II.16. Profil type de température utilisé lors de la calcination d'échantillons d'argile

La poudre obtenue a été refroidie et broyée. Cette poudre (source de silicium et aluminium) a été distribuée dans des conteneurs en téflon avec un remplissage des 2/3 du volume, puis les conteneurs sont complètement remplis avec de l'eau distillée. Les conteneurs en Téflon ont été placés dans des autoclaves à haute pression (Autoclave Engineers et TEM PRESS (USA)) et positionnés dans un four d'une façon vertical, avec des gradients de température bien définis (Figure.II.17), selon la méthode proposée en 2003 par H.Ghobarkar et ses collaborateurs¹¹.



Figure.II.17. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de synthèse des zéolithes

Afin d'effectuer des expériences de longue durée et à haute pression, une installation expérimentale spéciale doit être employée. Elle permet de maintenir des températures stables dans les autoclaves hermétiques étanches, alors que les fluctuations de température entraînent des fluctuations de pression et par conséquent, des changements des conditions de synthèse. Les autoclaves doivent rester scellés même à des pressions et des températures élevées et ceci pendant plusieurs semaines. Une pompe est installée pour ajuster la pression choisie à tout moment. L'arrangement expérimental est montré dans la figue.II.17. Après la stabilisation de la température dans l'autoclave, on ajuste la pression à la valeur souhaitée. Nos synthèses ont été faites à pression constante égale à 1kbar et pendant des durées variables entre 4 , 21 et 28 jours.

Toutes les autoclaves ont un gradient de température caractéristique. Deux types de conteneurs ont été utilisés au cours de notre travail, des conteneurs de petite taille (6cm d'hauteur, 1cm de largeur) et de grande taille (6cm d'hauteur, 3cm de largeur). Quatre à huit autoclaves peuvent être utilisées en parallèle, les gradients de températures sont bien étalonnés pour chaque conteneur comme indiqué dans la figure II.18. L'axe des abscisses représente la hauteur des 4 conteneurs dans le four, la taille d'un conteneur étant de 5 cm. Par exemple pour une température de consigne égale à 100°C : la température de premier conteneur TB (15-20 cm): (45-55°C), deuxième conteneur B (10-15 cm) (55-80°C) ,troisième conteneur M (5-10 cm) (80-100°C), quatrième conteneurs H (0-5 cm) (100-105°C).



Figure.I.18.Exemple d'étalonnage des gradients de température d'un four selon les différents niveaux des conteneurs et selon la température de consigne utilisée

Ceci permet à la fois de couvrir toute la gamme de températures possibles pour une synthèse de zéolite, et de vérifier la reproductibilité de la synthèse.

Les conteneurs en téflon, après avoir servi en synthèse, sont nettoyés en étant plongés dans un bain d'acide fluorhydrique de concentration 0.1M pendant 48 heures (afin de dissoudre tout matériau inorganique incrusté dans les parois), puis lavés avec l'eau distillée, pour éliminer le HF adsorbé sur les parois des conteneurs.

II.5. Expériences d'adsorption en phase liquide

Adsorbants utilisés :

Dans le cadre de cette étude plusieurs adsorbants ont été étudiés :

-des argiles naturelles, des argiles organophiles et des zéolithes synthétisées à partir d'argile dont les synthèses seront présentées dans la suite de ce travail

-une cancrinite naturelle et une FAU13X commerciale, dont nous présentons les diffractogrammes DRX dans la figure suivante (Figure .II.19) , utilisées pour comparaison



Figure. II.19. Echantillons CAN naturelle et FAU 13X : Diffractogrammes de RX

D'après le difractogramme DRX de la CAN naturelle nous remarquons la présence d'un mélange de phases de CAN et natrolite (NAT), par contre l'échantillon FAU13X commerciale contient esentiellement une phase de FAU 13X.

Calcul des quantités adsorbées :

La quantité de produit adsorbée exprimée en μ moles, μ g ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Q}_{\mathrm{e}} = (\mathbf{C}_{\mathrm{0}} - \mathbf{C}_{\mathrm{e}}). \ \mathbf{V}/\mathbf{m}$$

Où les paramètres suivants représentent :

- Q : Quantité de polluant par unité de masse d'adsorbant (en mg. g⁻¹).
- C_0 : Concentration initiale (mg.L⁻¹)
- Ce : Concentrations résiduelles à l'équilibre (mg.L⁻¹)
- V : Volume de l'adsorbat (L), m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe : $Q_e = f(C_e)$

II.5.1. Expériences d'adsorption des ETM

L'adsorption de chacun des métaux étudiés est réalisée dans une série de petits flacons en verre de 25 mL. On introduit des masses (m) d'adsorbant, de 0,05 g, auxquelles nous ajoutons un même volume (20 mL) de solution de concentration connue. Ces flacons fermés sont placés en agitation dans une enceinte thermostatée à 25 °C pendant un temps de contact moyen de 2 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint, ce qui est vérifié par une étude cinétique préalable. Par la suite, le contenu du flacon est centrifugé puis les surnageants sont analysés par absorption atomique aux longueurs d'ondes appropriées.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à 25 °C et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons. Des blancs (sans matériaux ou sans soluté) ont été faits pour vérifier qu'il n'y a pas d'adsorption sur les récipients utilisés ou perturbation du signal par de la matière issue de l'adsorbant.

Les cinétiques d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) ont été faites en introduisant 50 mg d'adsorbant dans 20 ml de solution de concentration connue de chaque adsorbat ; le temps d'agitation varie entre 1 minute et 2h ; après filtration les filtrats sont analysés par absorption atomique aux longueurs d'ondes appropriées. Des blancs (sans solide) ont été faits pour vérifier qu'il n'y a pas d'adsorption sur les filtres utilisés. La filtration permet des analyses à des temps plus courts que par centrifugation.

Etalonnage des solutions

Pour les deux éléments métalliques étudiés, on a utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle on préparera, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Nous établissons ainsi la droite

d'étalonnage (figure.II.20. et 21) représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, qui obéit à la relation de Beer-Lambert. Les filtrats sont ensuite analysés de la même manière et leur concentration est déduite de la droite d'étalonnage.



Figure.II.20. Courbe d'étalonnage de Cd(II)



Figure.II.21. Courbe d'étalonnage de Pb(II)

II.5.2. Expériences d'adsorption des chlorophénols

Dans cette étude nous avons choisi d'étudier l'adsorption de deux chlorophénols (3-chlorophénol et 4-chlorophénol) sur des argiles organophiles. Le choix de ces chlorophénols a été fait en raison de leurs toxicités et de leurs présences dans les rejets industriels.

Pour les deux chlorophénols étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée $(10^{-2}M)$, à partir de laquelle on préparera, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectroscopie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage (figure.II.22 et 23) représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C qui obéit à la relation de Beer-Lambert. Des échantillons sans matériaux ou sans soluté ont été faites pour tester s'il y a d'adsorption sur les parois des flacons ou relargage de fines par les adsorbants.

L'adsorption des deux chlorophénols étudiés est réalisée dans une série de petits flacons en verre de 25 mL. On introduit des masses (m) d'adsorbant (argile organophile), de 0,025 g, auxquelles nous ajoutons un même volume (10 mL) de solution de concentration connue. Ces flacons fermés sont placés en agitation dans une enceinte thermostatée à 25°C pendant un temps de contact moyen de 4 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint, ce qui est vérifié par une étude cinétique préalable. Par la suite, le contenu du flacon est centrifugé puis les surnageants sont analysés par UV aux longueurs d'ondes appropriées.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à 25°C et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons. Des échantillons sans matériaux ont été faits pour vérifier qu'il n'y pas adsorption sur les parois des flacons.



Figure.II.22. Courbe d'étalonnage du 3-chlorophénol



Figure.II.23. Courbe d'étalonnage du 4-chlorophénol

II.6. Caractérisation des échantillons d'argiles étudiés et synthèse d'argiles organophiles

II.6. 1. Caractérisation des échantillons d'argiles étudiés

Nous rappelons que les échantillons étudiés, d'origine naturelle, sont une argile composée de phase d'illite et kaolinite et une argile composée d'une phase d'illite, kaolinite et smectite.

Pour mieux connaitre les propriétés de ces deux échantillons, une étude de leur minéralogie est effectuée en utilisant diverses techniques d'analyses globales : diffractions des rayons X (DRX), spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), analyse chimique élémentaire.

II.6.1. 1. Composition minéralogique

Nous présenterons ici, pour chaque technique d'analyse, les conditions opératoires utilisés suivis des résultats minéralogiques.

II.6.1.1.1 Diffractions des rayons X

Nous rappelons que pour la caractérisation DRX des deux échantillons étudiés les acquisitions sont effectuées sur échantillons fixes pour les lames orientées et pour les poudres.

La méthode des lames orientées permet l'identification précise des minéraux argileux.

Une suspension d'argile purifiée (fraction d'argile $<2\mu$ m) est déposée à l'aide d'une pipette sur trois lames de verre:

- Une lame séchée à l'air libre.
- Une lame chauffée préalablement à 600°C pendant 2h.

- Une lame traitée par l'éthylène-glycol, ce traitement a pour but de mettre en évidence une éventuelle phase smectitique.

Nous notons que dans la suite de cette thèse les lettres suivantes Qz, II, S et K signifient respectivement quartz, illite, smectite et kaolinite. Sur les figures II.24 et II.25 sont présentés respectivement les trois diffractogrammes des RX des deux échantillons étudiés (Ags et Agh) qui ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Pour l'argile Ags, nous observons une première réflexion (fig II.25N) à 2θ =7,14° soit d(001)=12,19Å, prouvant que l'échantillon d'argile est une smectite sodique (Sm-Na)¹⁹⁰

- Le chauffage à 600°C (Figure. II.25.C) déplace la raie (001) à 9,9 Å, ce qui peut s'expliquer par le départ de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires de la phase illitique, entrainant la fermeture des feuillets entrainant ainsi une perte des propriétés d'échange. Ce même traitement

permet de mettre en évidence la présence de feuillets de kaolinite ⁷², en effet les pics à 7,14 Å et 3,56 Å disparaissent après chauffage à 600°C (Figure. II.24.C, Figure. II.25C).

- Le traitement à l'éthylène glycol (Fig. II.25.G) montre un déplacement de la raie (001) vers 17,73Å pour l'échantillon (Ags) ce qui suggère qu'il s'agit d'une argile gonflante appartenant à la famille des Smectites ¹⁹¹par contre pour l'échantillon Agh on remarque l'absence de cette raie (001) vers 17 Å ce qui confirme que cette argile ne semble pas contenir de phase smectitique.



Figure. II.24. Echantillon Agh : Diffractogrammes de RX des différentes lames préparées (C : lame chauffée à 600°C (2h), N : lame séchée à l'air, G : lame traitée avec l'éthylène-glycol, I : illite, Qz : quartz, K : kaolinite)



Figure. II.25.Echantillon Ags : Diffractogrammes de RX des différentes lames préparées (C : lame chauffée à 600°C (2h), N : lame séchée à l'air, G : lame traitée avec l'éthylène-glycol, I : illite, Qz : quartz, K : kaolinite, S : smectite)

Pour conclure, l'analyse des deux échantillons par DRX montre que les deux échantillons d'argiles étudiées sont :

-une argile illite-kaolinite avec la présence du quartz comme impureté (Agh)

-une illite-kaolinite-smectite avec la présence du quartz comme impureté (Ags)

II.7.1.2. Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les deux échantillons d'argiles ont également été analysés par IRTF en transmission. Cette technique permet de mettre en évidence et de quantifier les phases présentes dans les échantillons d'argiles analysées. Le domaine d'analyse est compris entre 400cm⁻¹ et 4000cm⁻¹



Figure. II.26. Spectre infrarouge des deux échantillons d'argile (Agh, Ags)

Les spectres IR de Agh et Ags (Figure. II.26.) sont caractérisés par deux zones de vibrations distinctes, des vibrations de valences et des vibrations de déformations.

- Une bande de vibration de valence située vers 3415cm⁻¹pour (Agh) et 3 398cm⁻¹pour (Ags) correspondant au groupement OH auxquelles s'associent la bande de vibration de déformation vers 1645 cm⁻¹ de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires liés aux groupements Si-O du réseau argileux ¹⁹².

- Des bandes de vibrations de déformations vers 470cm⁻¹ et 529cm⁻¹ correspondants respectivement aux groupements Si-O-Mg et Si-O-Al ; l'apparition de ces deux bandes est justifiée par la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ dans certains sites octaédriques ¹⁹³.

- Une bande de vibration de valence vers 3645cm⁻¹pour (Ags) et 3640cm⁻¹pour (Agh) et une autre de déformation vers 914cm⁻¹ propre aux groupement Al-OH, ce qui confirme le caractère dioctaédrique et plus précisément qu'il s'agit d'une smectite dioctaédrique¹⁹³ pour Ags.

Des bandes de vibrations de déformations situées dans l'intervalle de nombre d'onde [1031 1127] cm⁻¹ correspondent aux vibrations SiO du réseau argileux.

- Des bandes situées dans l'intervalle [600-800] cm⁻¹ indiquent la présence du quartz, considéré comme une impureté qui accompagne le réseau argileux

II.7.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type TGA Q500 équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 900 °C. Le gradient de température est fixé à 5 °C.min ⁻¹.

Les Figures.II.27 et II.28 représentent les courbes ATG des deux échantillons étudiés. Ces courbes montrent globalement des allures similaires. Ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées. En effet, les thermogrammes des deux argiles utilisées présentent en général quatre pertes de masse entre 90 °C et 520°C.

La premiere perte localisée vers 90 °C, plus intense et bien visible dans les deux échantillons, traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation (déshydratation) ; en comparant l'intensité des pertes correspond à chaque échantillon, on remarque le caractère hydrophile de l'échantillon de type smectite (Ags), ce qui est en parfait accord avec les résultats de DRX et de la spectroscopie IRTF.
L' autre perte de masse d'intensité plus forte qui s'étend en général de 400 à 700 °C correspond à la déshydroxylation des feuillets argileux.



Figure. II.27. Courbes ATG de l'échantillon (Agh)



Figure. II.28. Courbes ATG de l'échantillon (Ags)

II.7.1.4. Caractérisation de la texture des argiles étudiées (Méthode BET)

L'aire spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emett et Teller)¹⁸⁶.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de diazote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface des échantillons bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les deux échantillons d'argile (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite (< 1Pa), à une température comprise entre 160 et 250 °C pendant une nuit, la température de dégazage a été choisie en se basant sur les résultats ATG.

Sur la Figure.II.29, nous présentons les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote sur les deux échantillons d'argile étudiés. Ces isothermes sont de type II : il y a une boucle d'hystérésis mais pas de palier de saturation indiquant dans le cas présent une structure non rigide. Ce type d'hystérésis (H3), est rencontré dans le cas de particules sous forme de plaquettes, ce qui est le cas des argiles¹⁸⁵, l'aire spécifique de l'argile Ags est supérieure (45 cm²/g) à celle de l'argile Agh (5,85 cm²/g).



Figure. II.29. Isothermes d'adsorption-désorption des deux échantillons d'argile : (Agh) et (Ags).

II.7.1.5. Zétamétrie

Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées sont réalisées avec un appareil MPT-2 (Multi Purpose Titrator) Malvern, sur des suspensions agitées des deux échantillons. L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à0,1N. La prise d'échantillon pour chaque mesure est d'environ 25 mL.

La précision de la mesure est de 5 %. L'écart type sur les mesures de potentiel zêta est compris entre \pm 5 et \pm 8 mV.

Les résultats expérimentaux de potentiel Zéta des deux échantillons étudiés sont donnés dans le Tableau. II. 3.

Echantillons	Potentiel Zéta
Agh	-17,8mv
Ags	-26,5mv

Tableau. II. 3. Potentiel zéta des deux échantillons

II.7.2. Caractérisation des argiles organophiles

L'intercalation du HDTMA dans la Ags-Na a pour but, non seulement d'augmenter leurs distances basales d₍₀₀₁₎, mais aussi, d'avoir un bon adsorbant des chlorophénoles en créant des domaines organophiles.

Les échantillons d'argile organophile Ags-HDTMA obtenus ont été séchés à 60°C, broyés et tamisés puis caractérisés par différentes techniques.

II.7.2.1. Diffraction des rayon X

Les diffractogrammes de l'argile précurseur Ags-Na et de l'argile modifiée avec différentes concentrations de HDTMA sont présentés sur la figure.II.30.



Figure.II.30. Diffractogrammes de l'argile (Ags,) et argiles modifiées avec différentes concentrations de HDTMABr (0.5, 2.5 et 3CEC)
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

L'examen de ces diffractogrammes montre effectivement des élargissements interlamellaires très importants (un fort déplacement de la raie d(001) vers les faibles valeurs de l'angle de Bragg 2 Θ). Nous notons des élargissements de l'ordre de 12 à 16 Å, de 12 à 19.87 Å et de 12 à 20.30 Å respectivement pour l'argile Ags-0,5HDTMA, Ags-2,5HDTMA, Ags-3HDTMA. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par (El messabeb-Ouali et al 2009, 2013.,) ^{189,194} et (Milutinović-Nikolić et al 2010.,)⁸¹.

II.7.2. 2. Spectroscopie IRTF

Nous présentons dans la Figure.II.31 les spectres IRTF superposés des échantillons, argile "Ags-Na", tensioactif HDTMA, Ags-2,5HDTMA et Ags-3HDTMA.



Figure.II.31. Spectres IR de l'argile Ags et de l'argile modifiée avec différentes concentrations de HDTMABr

Sur le spectre IR de HDTMABr nous remarquons la présence de trois bandes d'absorption intenses à 2934, 2865 et 1479 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques de CH₂ de l'amine^{82,195}. Dans la même zone apparaissen les bandes d'absorption symétrique et antisymétrique d'étirement⁸¹ correspond au groupement C-H et -CH₃ respectivement à 2866 et 2951 cm⁻¹ce qui montre la présence de HDTMA dans notre échantillon d'argile (Ags).

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.7.2.3. Analyse (ATG)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'argile naturelle Ags et et de celle modifiée avec les différentes concentrations du tensioactif HDTMA (0.5CEC, 2.5CEC et 3 CEC) sont présentés sur la figure.II.32. Nous pouvons remarquer que la décomposition des l'argiles modifiées a évolué en trois étapes. La première étape est observée avant 200 °C, elle est attribuée à la perte de masse due à la déshydratation des molécules d'eau adsorbées et d'eau autour des cations interfoliaires tels que Na⁺. Nous remarquons que cette étape de déshydratation diminue lorsque le contenue en tensioactif augmente¹⁹⁴, montrant que le caractère hydrophobe augmente avec ce contenu.

La deuxième étape se situe entre 200 °C et 400 °C. Cette deuxième perte de masse est attribuée à la décomposition du tensioactif HDTMA par départ de groupes alkyles à longue chaîne. Cela est en bon accord avec les résultats trouvés par (El Messabeb-Ouali et al., 2009)¹⁸⁹. Le HDTMA est supposé se décomposer à 202 ° C.

La troisième étape se produisant vers 400 °C a été attribuée à la déshydroxylation des unités structurales OH de l'argile, car elle est présente sur l'argile non modifiée.



Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales



II.7.2.4. Caractérisation de la texture des argiles organophiles (Méthode BET)

Nous présentons sur la figure.II.33. les isothermes d'adsorption-désorption de diazote sur l'argile Ags-Na et l'argile organophile (Ags-3CEC HDTMA), ces isothermes appartiennent au type II. Les boucles d'hystérésis des isothermes pour ces deux matériaux sont de type H3 selon l'IUPAC¹⁸³. L'adsorption de diazote sur l'argile Ags est beaucoup plus élevée que celui d'argile organophile (3CEC), ce qui indique que l'Ags possède une surface spécifique plus élevée (45.7m²/g). Les surfaces spécifique (S_{BET}) des deux matériaux sont résumées dans le tableau.III.5.

Tableau.II.5. Surface BET d'argile naturelle et modifiée

Echantillon	Ags	Ags-3CEHDTMA
$S_{BET}(m^2/g)$	45,7	19.8

Avec l'intercalation du tentioactif HDTMA la surface spécifique BET diminue $(19.8m^2/g)$. En effet, l'intercalation du HDTMA dans l'espace interfoliaire de l'argile entraîne l'occupation des différents sites d'adsorption et la saturation du matériau. Le tensioactif favorise aussi l'empilement entre les plaquettes d'argile et sans doute une augmentation de la taille moyenne des particules.

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales



Figure.II.33. Isothermes d'adsorption-désorption de diazote sur l'argile Ags et l'argile organophile Ags-3CEC HDTMA

II.7.3. Conclusion

Dans cette partie du chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation des deux échantillons d'argile étudiés. La présence d'une phase kaolinitique dans l'argile Agh lui permet d'être un bon précurseur pour la synthèse des zéolithes vu la bonne réactivité de cette phase argileuse (kaolinite) ; nous détaillerons cette synthèse dans le chapitre suivant. La présence de la phase smectitique dans l'argile Ags en fait un bon réactif pour la synthèse des argiles organophiles par échange ionique. En effet, nous avons réussi à intercaler le tensioactif HDTMA dans l'espace interfoliaire de l'argile Ags et donc nous avons synthétisé une argile organophile qui sera testée pour l'adsorption des chlorophénols.

III. 1. Introduction

Généralement les zéolithes sont obtenues par synthèse hydrothermale dans des conditions très proches de celles de la nature. Cette synthèse consiste à mélanger une source de silicium et une source d'aluminium avec un agent minéralisateur (OH^- ou F^-) et des cations de compensations. Sous conditions hydrothermales ce gel peut donner lieu à la formation des zéolithes. A ce jour, le mécanisme de formation des zéolithes n'est pas encore clarifié car la température et la pression ainsi que plusieurs autres paramètres influencent la synthèse de ces matériaux. Les plus importants parmi eux sont : les sources des réactifs utilisés, la composition molaire du mélange réactionnel, le pH du milieu, le temps de synthèse et le type de structurant utilisé.

Deux méthodes ont été étudiées dans la littérature pour synthétiser la zéolite à partir d'argiles : le traitement hydrothermal direct et la méthode de fusion avant le traitement hydrothermal^{138,139}. La première méthode conduit à des produits de pureté limitée¹⁴⁶. En effet, certaines impuretés telles que le quartz ou d'autres phases zéolithiques indésirables sont présentes ¹³⁸. Le procédé de fusion, qui comprend une étape de fusion alcaline avant le procédé hydrothermal classique, permet de dissoudre les phases de l'argile¹⁴⁵, mais la pureté des zéolithes formées est limitée¹⁴⁶. Dans cette étude, nous proposons de calciner l'argile une première fois à 650°C puis de la recalciner une seconde fois à 650°C après l'ajout de soude à différentes concentrations (0.33, 0.66, 1, 4M). Les précurseurs sont ensuite traités par synthèse hydrothermale à 1kbar à différentes températures pendant 21 jours en présence de CO₂ et pendant 4 ou 28 jours pour les synthèses faites en absence de CO₂ dans des conteneurs de différentes tailles.

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'optimisation des paramètres de synthèse des FAU 13X, et plus précisément l'optimisation de la quantité de NaOH utilisée et la température de synthèse. Nous nous sommes intéressés aussi à l'étude de l'influence de CO_2 de l'atmosphère sur la synthèse des zéolithes. En effet, en présence de CO_2 et de la soude, des carbonates se forment selon les deux réactions suivantes :

 $2HO^{-} + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ $2Na^{+} + CO_3^{2-} \rightarrow Na_2CO_3$

III. 2. Synthèse des zéolithes en présence de CO₂

III. 2.1. Préparation des précurseurs

Dans cette étude on utilise comme source de silicium et aluminium une argile composée de deux phases argileuses (kaolinite et illite) et de quartz (Figure.III.1a.). L'échantillon d'argile (Agh) a été tout d'abord lavé et caractérisé (voir chapitre II). Après identification de la composition de notre échantillon, on l'a d'abord calciné à 650°C pendant 2 heures pour détruire la structure kaolinite, et pour avoir une phase plus active et quasi-amorphe. Après calcination à 650°C, la destruction de la phase kaolinite a été bien confirmée par DRX par la disparition des pics caractéristiques de la kaolinite (Figure.III.1b.). Par contre, les pics caractéristiques de l'illite et du quartz persistent, ce qui signifie que ces deux phases sont stables à 650°C. Pour détruire ces phases nous avons ajouté une base forte (NaOH) à différentes concentrations et calciné à nouveau les échantillons à 650°C. Nous détaillerons par la suite les quantités de NaOH utilisées. La destruction de ces phases a été prouvée par DRX (Figure.III.1c.) par la disparition des pics caractéristiques de l'illite et la diminution des pics de quartz après un traitement avec la soude à 4 M. Ces résultats ont également été confirmés par analyse IR (FigureIII.2HC), où on remarque la disparition des bandes d'absorption caractéristiques des groupements OH. Les cations Na⁺ vont jouer le rôle de template et de cation de compensation dans la structure zéolithique. Nous détaillons dans la suite les différentes conditions de synthèse faites au cours de cette étude.



Figure.III.1. DRX diffractogrammes a : argile naturelle (Agh),b :Agh calcinée à 650°C (metakaolinite), c: metakaolinite + 4M NaOH calcinées à 650°C avec, K:Kaolinite, I: Illite, Qz:quartz, N:Na₂CO₃, * :phase non identifiée



Figure.III.2. SpectreIR d'argile naturelle (Agh) et la métakaolinite calcinée avec 4M NaOH à 650°C

III. 2.2. Synthèse et caractérisation des zéolithes

III.2.3. Synthèse des FAU 13X, ANA, CAN à partir d'argile en présence de CO₂ dans des conteneurs de petite taille

En premier lieu, la préparation des précurseurs a été faite sous air. La durée de synthèse a été fixée à 21 jours, ce qui correspond à la durée de formation des zéolithes naturelles (Ghobaker et al)¹¹¹ et le rapport NaOH/HC a été fixé à 0.66, 1 et 4.

Après 21 jours les produits formés ont été récupérés et caractérisés par DRX et/ou microscopie électronique à balayage (MEB), dans le but d'identifier les phases zéolithiques formées ainsi que leurs puretés.

III.2.3.1. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 1

Les premières synthèses réalisées au cours de cette thèse ont été faites avec un rapport NaOH/HC égale à 1 ; ces synthèses ont conduit à des résultats très différents selon les gradients de température de synthèse.

L'ensemble des résultats de chaque synthèse sont donnés dans le tableau I en annexe où nous avons reporté les zéolithes obtenues lors des différentes synthèses pour différentes gammes de températures. Pour un même gradient de température dans le domaine de température <170°C les synthèses ne sont pas reproductibles, ce qui peut s'expliquer par l'hétérogénéité de l'argile de départ (quantité de quartz, impureté...). Pour les températures supérieures à 170°C les synthèses sont reproductibles et les zéolithes obtenues sont ANA, CAN, GIS, SOD.

Pour un gradient de température compris entre 55 et 170°C (tableau.III.1), nous observons la formation d'un mélange de phase (FAU13X ,SOD, GIS, néphéline, ANA, CHA, Qz). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de (Garshasbi et al., 2017)¹⁹⁶, qui ont testé deux types d'argile (bentonite et kaolinite), et de Feldspath pour la synthèse de FAU13X ; ils ont montré également que la pureté des FAU13X synthétisées est meilleure en utilisant la kaolinite pure comme précurseur. Nous remarquons aussi la présence des zéolithes de types GIS, CAN et ANA qui sont des phases zéolithiques thermodynamiquement plus stables que la FAU 13X¹⁴⁶. En augmentant les gradients de température de synthèse, la formation des FAU 13X n'a pas eu lieu et d'autres phases plus stables thermodynamiquement (car plus denses, voir chapitre I) se forment également, à savoir la GIS, la SOD, l'ANA, la CAN. Nous remarquons aussi la disparition complète du quartz. Ces résultats sont comparables à ceux de (Ouled Ltaeif et al ., 2015)¹⁴⁶, qui ont synthétisé des FAU13X à partir d'une argile composée de (kaolinite, illite et quartz). Dans leur étude ils ont étudié l'influence de la température sur les phases zéolithiques formées : à T= 60°C, ils ont synthétisé un mélange de phases de FAU13X et de SOD ; en augmentant la température de synthèse à 90°C, la formation d'une phase zéolithique plus dense (CAN) a été favorisée.

Tableau.III.1. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC : 1, * :produits obtenus en faible quantité

NaOH/HC	Température °C	Produits obtenus
	55-170°C	FAU, CHA*, Ferrite
1		GIS, ANA, CAN, néphéline, Qz *
	170-295°C	ANA, GIS, CAN, SOD*

III.2.3.1. 1. Analyse DRX

La caractérisation par DRX des produits synthétisés avec une température de consigne TC=360°C, est présentée sur la figure.III.3.



Figure.III.3. Diffractogrammes de rayons X des échantillons avec un rapport NaOH/HC=1 (four 6F (TC= 360°C) TB (85-140°C), B (140-215°C), M (215-265°C) et H (265-295°C).

Dans ce cas deux hypothèses peuvent être proposées :

Dans ce domaine de température (TB : 85-140°C), la FAU13X se forme en premier lieu et sous l'effet de l'agent minéralisateur OH⁻ présent en solutionet de la température qui favorise la dissolution et la précipitaion des espèces chimiques présentes en solution, elle se redissout pour former des phases thermodynamiquement plus stables (GIS, SOD).

Une deuxième hypothèse peut etre proposée, c'est que la formation de ces trois phases zéolithiques a eu lieu en même temps dans les différentes zones du réacteur ayant des températures différentes. En effet, il existe un gradient de température, dans chaque conteneur la température la plus élevée étant en haut du conteneur.

En augmentant les températures de synthèse B (140-215°C), M (215-265°C) etH (265-295°C), la formation des ANA, GIS et CAN a lieu. En effet, l'augmentation de la température accélère la dissolution des précurseurs et la polymérisation des espéces chimiques responsables de la formation des zéolithes. A des températures élevées la cinétique de formation des zéolithes est très rapide ce qui contribue à la formation des phases plus denses. Les résultats sont en accord avec ceux trouvés par (Li et al.., 2014)¹⁹⁷. Ils ont obtenu de la FAU X à T= (40-70°C) après 12h de synthèse hydrothermale et en augmentant la température de synthèse à 80°C la formation des GIS et de zéolithes non identifiées a lieu. Nos résultats sont aussi comparables à ceux de (Ltaief et al.., 2015)¹⁴⁶ qui ont utilisé une argile composée de (quartz, illite et kaolinite) pour la synthèse de FAU, à T=60°C : ils ont obtenu un mélange de phase de SOD et de FAU , en augmentant la température à 90°C, la formation des zéolithes thermodynamiquements plus stables a eu lieu (SOD et CAN).

IV.2.3.1. 2. Analyse MEB et EDAX

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon synthétisé à très basse température (TB) est donnée sur la figure IV.4. Les micrographies montrent des cristaux de taille moyenne de l'ordre de 2µm ayant une forme octaédrique, caractéristique d'une zéolithe de type faujasite, les autres phases sont difficiles à identifier vue la grande ressemblance des morphologies des zéolithes de type GIS et FAU.



Figure.III.4. Cliché MEB montrant la morphologie des cristaux de la phase de FAU synthétisés à TB (four 6F, TC= 360°C).

Une analyse par microsonde électronique a permis d'estimer le rapport Si/Al dans l'échantillon synthétisé. En moyenne ce rapport est d'environ 1,3, sur les cristaux de forme octaédrique (Tableau.III.2.). La microanalyse a également servi à évaluer la teneur en silicium et aluminium du matériau et donc d'estimer le type de zéolithe : cette morphologie octaédrique et ce rapport Si/Al=1.3 confirme que ces cristaux correspondent à une zéolithe de type FAU 13X.

Tableau.III.2. Résultats EDAX sur les cristaux de la phase de FAU synthétisés à TB (four 6F,

 $TC = 360^{\circ}C$).

Element	At %
OK	33.94
NaK	18.05
MgK	0.29
AlK	19.85
SiK	25.99
K K	0.94
TiK	0.18
FeK	0.75
Total	100.00

D'après les résultats obtenus dans un domaine de température (85-140°C) et avec un rapport NaOH/HC= 1, nous pouvons conclure que la formation des FAU13X peut avoir lieu mais avec la présence d'autre phases zéolithiques thermodynamiquement plus stables. Il est nécessaire de faire une étude paramétrique afin de fixer les conditions permettant d'obtenir une phase pure de

FAU13X, sous la forme de monocristaux de grande taille. Nous avons diminué le rapport NaOH/HC en vue d'obtenir des faujasites de plus grande pureté.

III.2.3.2. Synthèse des zéolithes avec un rapport NaOH/HC égale à 0.66

III.2.3.2.1. Synthèse des FAU 13X

En premier lieu nous avons diminué le rapport NaOH/HC à 0.66 c'est-à-dire nous avons diminué la quantité de sodium qui va jouer le rôle de cation de compensation dans la structure zéolithique et la quantité de OH⁻ qui peuvent provoquer la dissolution des cristaux de FAU13X pour former des phases plus denses. D'autre part, on a diminué les gradients de température de synthèse en se basant sur les conditions de la première synthèse (four 6F (TB)) où on a eu 16% de FAU13X (Voir Annexe tableau. II). Les résultats de synthèse sont résumés dans le tableau II en annexe. Les synthèses réalisées ont conduit à des résultats différents selon les gradients de température de synthèse (Tableau.III.2.).

NaOH/HC	Température °C	Produits obtenues
	85-105	Néphéline
0.66	105-130	FAU, CHA, GIS, Néphéline, Qz
	130-155	FAU, GIS, Néphéline, Qz
	155-166	FAU, GIS,,Qz, Néphéline

Tableau.III.2. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC :0.66

Pour un gradient de température compris entre 85-105°C noté TB (four 2B voir annexe tableau. II), nous remarquons essentiellement la formation de néphéline, et le reste est amorphe. En augmentant les gradients de température de synthèse d'autres phases se forment également, à savoir la faujasite 13X et le quartz. Dans un gradient de température compris entre 105-130°C (four 2B voir annexe tableau. II) on observe la formation de la faujasite 13X à 60%, avec d'autre phases (quartz : 14.4%, néphéline : 25.5%). Le pourcentage de FAU diminue avec l'augmentation de la température. Les résultats n'étaient pas reproductibles car en faisant des synthèses dans les mêmes conditions on n'a pas eu les mêmes résultats. Les synthèses ont été répétées 3 fois à 105-130°C, nous avons eu des fuites pour 2 synthèses, pour la troisième synthèse nous n'avons eu que 4% de

FAU. La non reproductibilité de ces synthèses peut être expliquée par l'hétérogénéité de notre argile de départ (présence de quartz et d'impuretés) et par la formation des néphélines au cours de la calcination des précurseurs. L'analyse du précurseur n'a pas été faite pour 0,66 M de soude. En augmentant la température de synthèse, nous remarquons que les pourcentages de la néphéline diminuent de 100% à 14%, ce qui est expliqué par la dissolution de la néphéline en augmentant la température. La néphéline peut également se former lors de la synthèse hydrothermale sous haute pression.

III.2.3.2.1.1. Analyse DRX

L'analyse DRX des produits obtenues (Figure.III.5) montre que :

A des températures basses (TB :85-105), la présence des pics caractéristiques de néphéline a été notée et aucune autre phase zéolithique n'a été formée. Ces conditions de synthèse (TB :85-105°C et NaOH/HC= 0.66) ne favorisent pas la dissolution des précurseurs et la cristallisation des phases zéolithiques. En effet, dans ce gradient de température la quantité de l'agent minéralisateur (OH⁻) n'est pas suffisante pour dissoudre la structure de néphéline et former des germes, qui peuvent se condenser par la suite et donner lieu à la formation des phases zéolithiques. En comparant ce résultat à celle de la synthèse précédente (TB, NaOH/HC= 1), nous remarquons l'effet de la quantité de NaOH sur la dissolution des précurseurs et la formation des phases zéolithiques.

En augmentant la température (gradient B 105-130) de synthèse, la FAU 13X se forme (Figure.III.5. B.). Le diffractogramme DRX de cet échantillon présente des pics très fins ce qui explique la bonne cristallinité de cet échantillon. Par contre la présence de quelques pics caractéristiques de la néphéline et du quartz sont remarqués.

En augmentant encore la température de synthèse (M : 130-155, H : 155-160°C), nous remarquons l'apparition des pics caractéristiques de la GIS, qui est une zéolithe thermodynamiquement plus stable que la FAU 13X ; nous remarquons la diminution des pourcentages de la FAU 13X formée. Par contre, quelques pics caractéristiques de la néphéline et de quartz persistent. Plusieurs études ont montré que le quartz ne se dissout pas pour de trop faibles concentrations de soude (source de l'agent minéralisant). (Ltaief et al., 2015)¹⁹⁸ ont étudié la synthèse hydrothermal des FAU 13X à partir d'une argile de type Kaolinite-Illite qui contient du quartz, ils ont montré également que cette quantité de NaOH n'est pas suffisante pour la dissolution du quartz.



Figure. III.5. Diffractogrammes de rayons X des échantillons synthétisés à différents gradients de température avec un rapport NaOH/HC=0.66 (four 2B, TC=150°C), TB (85-105), B (105-130), M (130-155), H (155-160°C)

III.2.3.2.1.2. Analyse MEB

Les résultats DRX, ont été bien confirmés par analyse MEB. A très basse température TB 85-105 (Figure.III.6a.), nous observons la formation de particules de grande taille ; en augmentant la température de synthèse B :105-130°C et M :130-155°C (Figure.III.6b. et 6c.) on remarque la formation des cristaux de forme octaédrique et de taille 20µm qui correspondent aux zéolithes de type FAU 13X. La présence d'autres particules qui accompagnent les cristaux de faujasite, peut être attribuée, au quartz et à la néphéline. A des températures plus élevées H : 155-166°C (Figure.III.6d.), on note la formation des cristaux de faujasite de taille plus petite que ceux formés aux températures B et M.



Figure.III.6. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux présents dans les échantillons synthétisés à différents gradients de température avec un rapport NaOH/HC=0.66(four 2B, TC=150°C) a) Produits obtenus à TB, b) Produits obtenus à B, c) Produits obtenus à M et d) Produits obtenus à H température

III.2.3.2.1.3. Analyse ATG

Pour caractériser la stabilité thermique de notre produit synthétisé à basse température composé de Faujasite 13X , de néphéline et de quartz une analyse thermogravimétrique a été faite. Sur la figure.III.7 sont représentées les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon synthétisé à B température.

Cette analyse montre une grande perte de masse (supérieure à 15% massique) jusqu'à 280°C, signe que la FAU 13X est riche en eau. Au-delà de cette température, la perte de masse entre 650 et 700°C correspond à la déshydratation des cations de compensation. La néphéline et le quartz sont des phases stables dans le domaine de température étudié.



Figure.III.7. Courbes TG de l'échantillon synthétisé à température B : NaOH/HC=0.66 (four 2B) enregistrées sous air (vitesse de montée en température : $6^{\circ}C / min$), NaOH/HC=0.66 (four 2B, $TC=150^{\circ}C$)

Nous pouvons conclure que la formation des FAU 13X a eu lieu à faible température (B :85-105) et avec un rapport NaOH/HC égale à 0.66 ; ces résultats sont en bon accord avec plusieurs études faites en utilisant des argiles comme précurseurs^{141,198,199}. Ce domaine de température (85-105°C) favorise généralement la formation des Faujasites X même en utilisant d'autre précurseurs²⁰⁰, par contre la quantité de NaOH reste variable selon la durée de synthèse^{141,198,200}. Nous avons essayé de synthétiser de la FAU13X en diminuant la concentration de soude à 0.33M et en faisant des expériences sans CO₂ et en diminuant le temps de synthèse, ces résultats sont présentés dans la suite.

Dans le cadre de cette thèse nous avons testé cet échantillon pour l'adsorption des ETM (Pb(II) et Cd(II) que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

III.2.3.3. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 4

III.2.3.3.1. Synthèse de CAN

Afin d'étudier l'influence de la quantité de NaOH sur la nature de phase zéolithique formée, on a augmenté le rapport NaOH/HC à 4 et on a lancé plusieurs synthèses en parallèles à différents gradients de température pendant 21 jours. Les résultats de chaque synthèse sont exposés dans le tableau III en annexe. Un résumé est donné dans le tableau III.3.

NaOH/HC	Température °C	Produits obtenues
4	95-165°C	Thermonatrite, CAN
4	165-305°C	CAN

Tableau.III. 3. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapportNaOH/HC : 4

On remarque la formation d'une phase majoritaire de zéolithe de type CAN quel que soit le domaine de température. Pour des températures < 165° C on observe selon les synthèses la présence ou non de thermonatrite. La formation de la thermonatrite peut être expliquée par la présence de Na₂CO₃ dans les précurseurs avec 4M de soude, carl'hydratation de Na₂CO₃ donne lieu à la formation de la thermonatrite (Na₂CO₃H₂O). Pour des températures > 165° C de la cancrinite pure est obtenue : en effet à haute température la thermonatrite et le reste de l'amorphe a donné lieu à la formation des CAN pures.

III.2.3.3.1.1. Analyse DRX

Sur le diffractogramme DRX (Figure.III.8.TB.) à TB (100-160° four 3C), nous observons la formation d'un mélange de phase de zéolithe de type CAN et de thermonatrite (Na₂(CO₃). H₂O). En augmentant la température de synthèse (160<T<305°C) une phase principalement de zéolithe de type CAN a été formée (Figure.III.8.B.M. et H). La bonne cristallinité de la cancrinite a été vérifiée par la présence des cinq réflexions à 20 environ 14°, 18°, 24°, 27° et 33°. En réalisant différentes synthèses dans différents fours nous avons prouvé que la synthèse de CAN à partir de l'échantillon d'argile est reproductible.



Figure.III.8. DRX des produits synthétisés obtenus à différentes températures : température (TB) 100 °C -160 C°, température (B) 160 ° C-225 ° C, température (M) 225 ° C-275 ° C, Température (H) 275 ° C-305 ° C avec (NaOH / HC = 4, four 3C)

III.2.3.3.1.2. Analyse MEB et EDAX

Les cristaux obtenus à TB température présentés dans la Figure III.9 ont deux sortes de forme : on voit d'une part la présence des petites particules sphériques qui constituent la phase majoritaire, ces petites particules sphériques peuvent être attribué aux Thermonatrite, et d'autre part on remarque aussi la présence de quelques cristaux sous formes des bâtonnets ces derniers peuvent être attribués à la phase minoritaire (CAN).

En augmentant la température de synthèse T>160°C, on a eu une phase cristallisée essentiellement de CAN (100%) d'après l'analyse DRX (Tableau.III.3. et Figure.III.8.). L'analyse MEB (figure.III.10.) de la CAN synthétisée à T>160°C montre la présence des cristaux sous forme de bâtonnet qui correspondent à la morphologie attendue de zéolithes de type CAN ; l'analyse EDAX

(Figure.III.11.) nous a permis de déterminer le rapport Si/Al= 1.5 cette valeur confirme les résultats trouvés par DRX et MEB. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par 201,202 .



Figure.III.9. Images MEB du mélange de cancrinite et de thermonatrite synthétisées à très basse température de 100-160 ° C (TB)



Figure.III.10. Images MEB de zéolite de cancrinite synthétisée à haute température H (275-305 °C) (NaOH / HC = 4)



Figure.III.11. Spectre EDAX de l'échantillon de cancrinite obtenu à haute température (NaOH/HC=4)

III.2.3.3.1. 3. Analyse IR

Les spectres IR des produits obtenus à différentes températures sont donnés dans la figure III.12. Les bandes d'absorption confirment la formation de produit zéolithique avec des vibrations T-O-T symétriques et asymétriques typiques. En fait, les bandes apparaissant dans la région 1120-500 cm⁻¹ correspondent à des vibrations symétriques et asymétriques des atomes qui forment les unités structurales de la zéolite²⁰¹.

On observe une bande doublet à 1445 et 1417 cm⁻¹ et une bande faible à 867 cm⁻¹ qui pourraient être attribuées au groupement carbonate qui est présent dans les cavités internes de la zéolite $CAN^{201,203}$. Ces carbonates peuvent être issus de la réaction du CO₂ atmosphérique avec le NaOH présent dans le mélange réactionnel.

La bande d'absorption vers 1638 cm⁻¹ correspond à la présence d'eau dans les différents produits formés et on observe aussi une large bande entre 3100 et 3600 cm⁻¹ qui correspond au groupement OH dans les zéolithes synthétisées²⁰⁴ (Figure III.12.).



Figure.III.12. Spectres FTIR de la cancrinite et phases supplémentaires obtenues à : température (TB) 100 °C -160 C°, température (B) 160 °C-225 °C, température (M) 225 °C-275 °C, Température (H) 275 °C-305 °C avec (NaOH/HC = 4, four 3C)

III.2.3.3. 1.4. Analyse ATG

L'analyse thermogravimétrique de la zéolite CAN synthétisée à haute température (H) est illustrée dans la figure. III.13. Deux régions sont observées : la première région entre 40 ° C et 400 °C est associée à la perte d'eau. Le premier pic autour de 100 ° C pourrait être attribué à la déshydratation de l'eau à la surface externe de la zéolite CAN. Les pics d'environ 180 ° C et 230 ° C sont associés à la perte d'eau des cages de la cancrinite. La présence de deux pics pourrait s'expliquer par la nature hétérogène des cations de compensations de la CAN tels que le Mg²⁺, le K⁺, Fe²⁺ et Na⁺. La deuxième région à des températures comprises entre 400 et 800 ° C est associée à la perte d'eau dans les pores étroits et à la décomposition des carbonates²⁰⁵. La perte totale de poids est d'environ 16% à 950 ° C.



Figure.III.1 3.TD/DTG courbes de cancrinite synthétisée à haute température (H) entre 30 et 950 °C

III.2.3.3.1. 5. Analyse BET

Les isothermes d'adsorption-désorption N₂ des zéolites synthétisées à des températures très basses (TB) et haute (H) sont données dans la figure.III.14 ; ces échantillons ont été dégazés à 120°C. Ils présentent des hystérésis du type IV, ce qui indique la présence de mésopores, mais ils sont peutêtre simplement interranulaires. La quantité adsorbée par le CAN (H) est légèrement supérieur à celui du mélange de la CAN et du Thermonatrite (TB). Les quantités adsorbées restent faibles pour un matériau microporeux. En fait, la taille des pores dans la zéolite cancrinite est de 5,9 A°, ce qui serait suffisamment large pour avoir accès aux molécules N₂, mais la présence de carbonate intercalé dans les canaux de cancrinite, prouvée par le FTIR, bloque ceux-ci et limite l'adsorption d'azote aux surfaces externes de la CAN. Ces résultats sont en accord avec certains auteurs ²⁰⁴. Les valeurs S_{BET} de l'échantillon d'argile et de la zéolite synthétisée sont présentées dans le tableau.III.4.

Tableau.III.4. Aire spécifique des zéolithes synthétisées à TB et H température en présence de CO2

Echantillon	SBET(m ² /g)
Agh	5.85
CAN+Ther(TB)	27.17
CAN (H)	30.07

Il n'est pas surprenant que la valeur de la surface S_{BET} des produits zéolitiques est supérieure par rapport à celle de l'argile utilisée pour la synthèse de la zéolite. La zéolite CAN synthétisée à H température montre une S_{BET} plus élevée par rapport à l'argile et le mélange de phase synthétisé à TB température. La CAN synthétisée pourra être testée pour la dépollution des eaux usées en ETM.



Figure.III.14. Isothermes d'adsorption –désorption d'azote (N₂) de zéolithes synthétisées à TB et H température

La présence des carbonates CO_3^{2-} dans les canaux de cancrinite peut être due à la réaction des précurseurs avec le dioxyde de carbone CO_2 de l'air. Pour étudier l'influence de la présence de CO_2 sur la nature des phases zéolithiques formées, nous avons essayé d'isoler nos précurseurs de l'air de l'atmosphère. Nous détaillerons plus loin le protocole utilisé et les résultats obtenus.

III.2.3.4. Effet de taille des conteneurs

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la taille des conteneurs sur la nature des zéolithes formées.

III.2.3.4.1. Synthèse des ANA

Il a été observé, durant nos premières études, que le type des zéolithes formées dépend fortement des températures de synthèse et du rapport NaOH/HC (Tableau. III.1. et 2.). Les synthèses faites dans les domaines de températures M et B : M : 120°C-145°C (four 6F), B :170-230°C (four 4D) et avec un rapport NaOH/HC=1, ont conduit à la formation de différentes phase zéolithiques dont l'ANA est une phase majoritaire, M: ANA:55.7% (four 6F), B: ANA:66.3% (four 4D) (Voir annexe tableau IV). Vu l'importance de ce type de zéolithe (ANA) dans le domaine d'adsorption, nous avons essayé d'optimiser les conditions de synthèse de l'ANA en diminuant le rapport NaOH/HC à 0.66 et en utilisant des grands conteneurs (6cm d'hauteur, 3cm de largeur) dont le but d'avoir des grandes quantités, les résultats de synthèse sont présentés dans le tableau. III.5.

NaOH/HC=0.66			
Four	Ex	Zéolithes obtenues	
Gradient de	B :130-145°C	ANA : 90%, X:Sodium Alumino Silicate10%, *:Phase	
température H 145-160°C		ANA : 100%	

Tableau.III.5. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC : 0.66

En augmentant les température de synthèse (Tableau.III.5. MO5H :145-160°C) et avec un rapport NaOH/HC à 0.66, une phase plus pure d'analcime a été formée (100%).

III.2.3.4.1.1. Analyse DRX

Les diffractogrammes DRX des deux échantillons sont présentés dans la figure.III.15.

Les intenses pics de diffraction observés à 2 Θ° égale à 15.799°, 25.918°, et 30.492°, correspondant aux faces de cristaux (211), (400) et (322), prouvent la formation d'une structure typique de la zéolite ANA, ces résultats sont en accord avec les études de (Ma et al., 20014)²⁰⁶ sur la synthèse des zéolithes à partir d'une roche riche en quartz avec un rapport SiO₂/Al₂O₃ rapport molaire= 7.41. Dans le même contexte, (Ge et al., 20014)²⁰⁷ ont utilisé des géopolymères Na₂O–Al₂O₃– 4SiO₂ pour la synthèse des zéolithes de type ANA.



Figure.III.15. Diffractogrammes de rayons X des échantillons synthétisés à différents gradients de température avec un rapport NaOH/HC=0.66 (four Ex) B :130-145°C, H :145-160°C, ANA : Analcime, X : Sodium alumino silicate, * : Phase non identifiée

III.2.3.4.1.2. Analyse MEB, EDAX

La formation des zéolithes de type ANA, a été bien confirmés par analyse MEB (Figure. III. 16.)

et EDAX (Figure.III.17.).



Figure.III.16. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux présents dans les échantillons synthétisés à différents gradients de température avec un rapport NaOH/HC=0.66(four Ex) B : 130-145°C, H : 145-160°C



Figure.III.17. Analyse EDAX des cristaux présents dans les échantillons synthétisés à différents gradients de température avec un rapport NaOH/HC=0.66(four Ex) B : 130-145°C, H : 145-160°C

Sur les clichés MEB nous observons des cristaux sous forme d'icositetraèdres avec une distribution de taille uniforme moyenne de 50 μ m, avec un rapport Si/Al=2 (Figure.III.17.), ces résultats sont similaires à ceux trouvés par (Ma et al.,)²⁰⁶ en utilisant le quartz comme précurseur. Sur les clichés MEB on remarque aussi la présence des impuretés qui accompagnent les cristaux d'ANA, cela est en bon accord avec les résultats DRX où on voit la présence de 10% de sodium alumino silicate La synthèse de la phase ANA est reproductible.

En utilisant des grands conteneurs, un rapport NaOH/HC=0.66 et un gradient de température 130<T<160°C pendant 21 jours, la formation d'analcime de bonne pureté a eu lieu. Il sera important d'optimiser la durée de synthèse dans nos prochaines synthèses. Ce type de zéolithe sera aussi testé pour l'adsorption des ETM.

III.2.3.4.2. Synthèse des CAN

Dans le but d'étudier l'influence de taille des conteneurs sur la nature de la zéolithe formée et vu l'importance de ce type de zéolithe (CAN) dans le domaine d'adsorption des ETM, nous avons essayé de synthétiser des grandes quantités de zéolithe de type CAN en utilisant des grands

conteneurs (6cm d'hauteur, 3cm de largeur); les résultats de synthèse sont présentés dans le tableau. III.6.

Tableau.III.6. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC : 1.2

NaOH/HC=1.2		Zéolithes obtenues
Gradient de température MO5B: 130-145°C		CAN : 85% Na ₂ CO ₃ : 15%
	MO5H: 145-160°C	

Avec un rapport NaOH/HC= 1.2 et en utilisant des conteneurs de grande taille (Tableau.III.6. MO5B :130-145°C etMO5H :145-160°C) une phase de cancrinite a été formée accompagnée par 15% de Na₂CO₃ (voir figure.III.18).



Figure.III.18. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon synthétisé à température H avec un rapport NaOH/HC=1.2 (four Ex) H :145-160°C, * : Na₂CO₃

Dans les prochains travaux il sera important d'optimiser la durée de synthèse de la CAN en gardant les mêmes gradients de température et un rapport NaOH/HC=1.2. Cette synthèse confirme la

reproductibilité de la formation de ce type de zéolithe qui va être testée pour l'adsorption des ETM dans la suite de notre travail.

III.3. Synthèse des FAU 13X, ANA, CAN à partir d'argile en absence de CO2

La formation des CAN à haute température et à un rapport NaOH/HC élevé nous a conduits à étudier l'influence du CO_2 de l'atmosphère sur les phases zéolithiques formées. Nous avons donc essayé d'éviter tout contact de nos précurseurs avec l'air de l'atmosphère au cours de la préparation des précurseurs.

III. 3.1. Préparation des précurseurs



Figure.III.19. a :HC, b: NaOH/HC=0.33, c:NaOH/HC=0.66, d:NaOH/HC=1, e:NaOH/HC=4 (Qz :Quartz, Né :néphéline, N:Na4SiO4, * : phase non identifié)

Après calcination sous argon à 650°C en présence de soude à différentes concentrations, les précurseurs ont été analysés par DRX pour vérifier si la formation de carbonate a eu lieu. Les diffractogrammes de chaque précurseur sont présentés dans la figure.III.19.

Pour un rapport NaOH/HC=0.33, on remarque la dissolution des différentes phases argileuses (Illite et Kaolinite) par contre le quartz persiste, donc dans ce cas la quantité de NaOH n'est pas

suffisante pour dissoudre le quartz. D'autre part, on a remarqué la formation de Na₄SiO₄ et aucune phase qui contient de carbonate n'a été formée.

Pour les rapports NaOH/HC= 0.66 et 1 on a eu des résultats similaires, on a remarqué que le quartz persiste et on note l'apparition de la néphéline²⁰⁸ (Na₆K_{1.2}Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂).

Pour le rapport NaOH/HC=4 on a remarqué la dissolution complète du quartz et la formation de Na₄SiO₄, ainsi que l'absence de carbonate et de néphéline.

Le but de cette procédure était d'avoir des précurseurs sans carbonate, ce que confirment les DRX, pour étudier l'influence des carbonates présents dans les précurseurs sur les phases zéolithiques formées par synthèse hydrothermale.

Les durées de synthèse ont été fixées entre 4 et 28 jours. Les synthèses ont été effectuées dans des autoclaves contenant 4 conteneurs en téflon. Différents gradients de température ont été testés. Dans les paragraphes suivants nous présentons les différents résultats obtenus.

III. 3.2. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 0.33

III.3.2.1. Effet de la durée de synthèse et de la température

Les résultats de synthèse sans CO₂ pour un rapport NaOH/HC=0.33 sont donnés dans le tableau IV en annexe après 4 jours et 28 jours de synthèse. Un résumé des synthèse est donné dans le tableau.III.7. Dans le premier cas, aucune phase zéolithique n'a été formée mais la formation des néphélines Na₆K_{1.2}Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂ a eu lieu et on peut observer la persistance du quartz des précurseurs : cela peut être expliqué par la faible concentration de NaOH qui n'est pas suffisante pour dissoudre les précurseurs et pour favoriser la formation des germes. La néphéline possède une structure dense qui se forme à des températures supérieures à 600°C.

En augmentant la durée de synthèse à 28 jours on remarque la formation d'une faible quantité de zéolithes de type chabasite (CHA) et de type natrolite (NAT), le reste étant constitué de néphéline et de quartz. Ces zéolithes possèdent une structure peu dense : en augmentant la durée de synthèse, les précurseurs ont pu être mieux dissous et la formation des germes a pu avoir lieu.

NaOH/HC	Durée de synthèse (jours)	Température °C	Produits obtenues
	4	40 -135°C	Néphéline, Qz
0.33	28	40-85°C	Néphéline, QZ
	28	85-135°C	Néphéline, Qz, CHA, NAT

Tableau.III.7. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :0.33

Pour conclure, en augmentant la durée de synthèse à 28 jours, la dissolution d'une partie des précurseurs et la formation des zéolithes a eu lieu (CHA et NAT) : il est nécessaire d'augmenter la quantité de NaOH pour accélérer la dissolution des précurseurs et la cinétique de formation des phases zéolithiques.

III. 3.3. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 0.66

III.3.3.1. Effet de durée de synthèse et de température

Les résultats de chaque synthèse sont présentés dans le tableau V en annexe et un résumé est donné dans le tableau III-8. En augmentant le rapport NaOH/HC à 0.66 on constate qu'après 4 jours aucune zéolithe ne s'est formée. Les produits obtenus sont identiques au précurseur (mélange de néphéline et quartz). Pour les synthèses faites pendant 28 jours on a remarqué :

40<T<85°C le quartz et la néphiline formés lors de la préparation des précurseurs ne se dissolvent pas.

85<T<135°C les quantités de néphéline et de quartz diminuent progressivement avec l'augmentation de la température de synthèse et en parallèle des phases zéolithiques telles que la chabasite (CHA), la gismondine (GIS), l'analcime (ANA) et la natrolite (NAT) se forment.

NaOH/HC	Durée (jour)	Température °C	Produits obtenues
	4	40-135°C	Néphéline, QZ
0.66	20	40- 85°C	Néphéline, Qz, GIS
	28	85-1 35°C	Néphéline, Qz, CHA, NAT, Hercynite*
			, ANA, GIS

Tableau.III.8. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :0.66

Pour une durée de synthèse plus longue, la formation des phases zéolithiques telles que l'ANA, la GIS, la CHA et la NAT a été mise en évidence. Donc il important d'utiliser des quantités de NaOH plus élevées pour accélérer la dissolution des précurseurs et réduire la durée de synthèse.

III. 3.4. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 1

III.3.4.1. Effet de durée de synthèse, de température et CO₂

Après synthèse hydrothermale en absence de CO₂, pendant une durée de 4 jours (Tableau.III.9) à TB et B températures (50°-110°C four 2B voir annexe tableau.VI), le quartz ne se dissout pas sous ces conditions et aucune phase zéolithique n'a été formée. Par contre à température (B : 85-115°C four 5 E) la formation de FAU (25.3%) a eu lieu, cette différence peut être expliquée par la légère différence de gradient de température (5°C) entre les deux fours. A noter que dans cette série de synthèse la néphéline a disparue. En parallèle de la dissolution de la néphéline, des phases zéolithiques entre 60 et 115°C tel que la FAU, la GIS et la CHA ont été formées.

Pour les synthèses faites en absence de CO_2 , l'absence de formation des CAN entre 60 et 135°C a été remarquée, alors qu'en présence de CO_2 avec un même rapport NaOH/HC=1 la formation des CAN était majoritaire. A partir de ces résultats nous pouvons déduire que la présence de CO_2 favorise la formation des CAN.

Durée (jour)	Température °C	Produits obtenus
4	60 -115°C	Qz, FAU
	115-150°C	FAU, Qz, GIS, CHA*
5	60 -85°C	FAU, Qz
	85-150°C	FAU, Qz, GIS, CHA, NAT
	Durée (jour) 4 5	Durée (jour) Température °C 4 60 -115°C 115-150°C 5 60 -85°C 85-150°C

Tableau.III.9. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :1

III.3.4.1.1. Analyse MEB et EDAX

Sur les clichés MEB du mélange de phase (FAU, Qz) obtenu par synthèse hydrothermale à très basse température (TB 5 jours, 60-85°C) (figure.III.20.) nous observons des cristaux qui ont une morphologie de FAU. Sur ces cristaux, d'après l'analyse EDAX (figure.III.21.) nous remarquons la présence du fer. En effet, dans une structure zéolithique l'aluminium peut être substitué par le fer qui est présent dans les précurseurs. Le rapport Si/(Al+Fe) = 1.39 ce qui confirme qu'il s'agit

d'une zéolithe de type FAU X. Nous remarquons aussi la présence de faibles quantités de magnésium, titane, calcium et potassium qui peuvent jouer le rôle de cation de compensation.



Figure.III.20. Images MEB du mélange de phase (FAU:63%b Qz: 37%) synthétisées à très basse température de 60°C -85°C four 5E (TC : 135°C, 5 jours)



Figure.III.21. Spectre EDAX sur un cristal de FAU synthétisée à très basse température de 60°C -85°C four 5E (TC : 135°C, 5 jours) (NaOH/HC=1)

Sur la figure III.22. sont présentés les clichés MEB du mélange de phases (FAU:16.6%, GIS:63.3%, Qz:20.1% (Voir Tableau.VI annexe) synthétisée à (M : 110°C-125°C, four 2B, TC : 125°C, durée de synthèse 4 jours), la présence des cristaux en forme de bâtonnets est caractéristique des zéolithes de type GIS ; l'analyse EDAX (Figure.III.23.) sur la surface de ces cristaux nous a permet de calculer le rapport Si/(Al+Fe) qui est au voisinage de 1.5.



Figure.III.22. Images MEB du mélange de phase (FAU:16.6%, GIS:63.3%, Qz:20.1%) synthétisées à (M : 110°C-125°C, four 2B, TC : 125°C, 4 jours)



Figure.III.23. R résultats EDAX sur des cristaux de GIS synthétisée à (M : 110°C-125°C, four 2B, TC : 125°C, 4 jours)

En augmentant la température de synthèse à (125°C-135°C), la formation de la GIS est majoritaire (42.3%) par contre la quantité de FAU formée (5.6%) diminue.



Figure.III.24. Images MEB du mélange de phases (FAU:5.6%, GIS:42.3%, Qz: 52.1%) synthétisé haute température de : 125°C-135°C 2B (4 jours TC : 125°)

Les clichés MEB de cet échantillon (figure.III.24.) montrent des cristaux sous forme d'octaédres maclés avec une composition qui correspond à un rapport Si/(Al+Fe) \approx 1.5 (Figure.III.25) : ils peuvent correspondre à la phase majoritaire (GIS).



Figure.III.25. Résultats EDAX sur les cristaux synthétisés haute température de : 125°C-135°C 2B (4 jours TC : 125°)
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des zéolithes

En absence de CO_2 et à un rapport NaOH/HC= 1 les synthèses ont contribué à la formation d'un mélange de phases zéolithiques moins stables thermodynamiquement que celles obtenues en présence de CO_2 .

III. 3.5. Synthèse avec un rapport NaOH/HC égale à 4

III.3.5.1. Effet de durée de synthèse, température et CO2

Avec un rapport NaOH/HC égale à 4 et en absence de CO₂, nous avons étudié l'effet de température (95-305°C) et l'effet des temps de synthèse (4 jours -28jours) ; les résultats DRX de chaque synthèse sont détaillés dans le tableau VII en annexe, un résumé est donné dans le tableau.III.11. D'après ces résultats la formation des FAU 13X (52.2%) dans un domaine de température compris entre 95 et 150°C et une durée de synthèse égale à 4 jours a eu lieu ; en augmentant la température de synthèse à (150-305°C) nous remarquons la formation d'autre phases zéolithiques plus stables thermodynamiquement (CAN, ANA, GIS) et dans un domaine de température compris entre (275-305°C) une phase principalement d'ANA a été formée (100% ANA). En augmentant la durée de synthèse de 4 jours à 8 jours nous remarquons la formation d'autres phases que la FAU13X telles que la GIS, l'ANA et la CAN. A une durée de synthèse plus longue, la formation des zéolithes plus denses est favorisée, ces résultats sont en bon accord avec ceux de(Ltaief et al 20015)¹⁴⁶,¹⁰⁵.

Tableau.III.11. Rés	ultats des synthèses	sans CO ₂ avec un	rapport NaOH/HC :4
---------------------	----------------------	------------------------------	--------------------

NaOH/HC	Durée (jour)	Température °C	Produits obtenues
	4	95 -150°C	FAU, GIS, Qz, NAT, Monticelite
4			
		150-275°C	CAN(OH), GIS, ANA, KMgH ₃ *, néphéline,
			Monticelite
	28	95 -150°C	CAN(OH), GIS
		150-275°C	CAN(OH),GIS,ANA,
			Ca ₂ (SiO ₄), Néphéline, Na4CaSi ₃ O ₉ *, MgFeAlO ₄ *

En prolongeant la durée de synthèse à 28 jours, nous remarquons la formation des phases zéolithiques thermodynamiquement plus stables (GIS, ANA, CAN). Dans un domaine de

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des zéolithes

température compris entre (90-150°C), on remarque la formation d'une faible quantité de CAN (10%) ; en augmentant la température de synthèse vers 305° C la formation des CAN à 80% a eu lieu par contre, dans les mêmes conditions de synthèse mais en présence de CO₂ la formation d'une phase pure de CAN a eu lieu (Voir annexe tableau. VII). Ceci confirme que la présence des carbonates CO₃²⁻ favorise la formation des CAN.

III.3.5.1.1. Analyse MEB



Figure.III.26. Images MEB de zéolithe obtenue à haute température,ANA :100% 4D (TC : 260°C) H : 275°C-305°C (4 jours)

Les résultats DRX ont été confirmés par l'analyse MEB (figure.III.26.) où on voit sur les clichés MEB des cristaux sous forme d'icositetraèdres caractéristiques de l'ANA qui sont homogènes et uniformes de 50µm de diamètre dans le cas de synthèses haute température.



*Figure. III.27. Images MEB du mélange de phase obtenue à moyenne température CAN (Na*₈(*Al*₆*Si*₆*O*₂₄) (*OH*) ₂. *O*₄(*H*₂*O*)_{2.66}) : 87%, *GIS* : 15%*M*: 220°C-275°C, 4D (*TC* : 260°) (28 jours)

Dans le cas moyenne température, l'analyse MEB (figure.IV.27.), où on observe des cristaux sous forme des bâtonnets, confirme la présence de zéolithes de type CAN.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des zéolithes

III.4. Conclusion

Au cours de notre étude, une série de synthèses en utilisant une argile naturelle ont permis d'obtenir différents types de zéolithes dont les plus importantes sont la FAU 13X, l'ANA et la CAN. Une optimisation de certains paramètres de synthèse tels que la température, le temps et la quantité de NaOH a été faite. Une grande partie a été consacrée à l'étude de l'influence de CO₂ présent lors de la préparation des précurseurs.

En présence de CO_2 et pendant 21 jours, la FAU 13X peut être synthétisée avec une pureté moyenne par voie hydrothermale avec un rapport NaOH/HC=0.66. Malgré des essais d'optimisation de synthèse de ce type de zéolithe, cette synthèse n'était pas suffisamment reproductible.

Dans un domaine de température de synthèse compris entre 1 30-160°C, l'ANA à 90% a été synthétisée avec un rapport NaOH/HC= 0.66 dans des réacteurs de grande taille. Avec un rapport NaOH/HC = 4 et dans un domaine de température de synthèse compris entre 130-160°C, la CAN avec des groupements anioniques (CO_3^{2-}) dans ses canaux a été formée ainsi que de la thermonatrite. En augmentant la température de synthèse à 160-305°C la formation principale de CAN est observée.

Nous avons préparé avec succès des précurseurs sans carbonates, en les préparant sous argon dans un four. Nous avons également montré que la présence de carbonate dans les précurseurs favorise la formation des CAN avec des groupements anioniques (CO_3^{2-}) dans ses canaux alors que sans carbonate la formation des FAU, ANA, GIS et CAN (OH) a eu lieu.

Ces différentes zéolithes synthétisées ont un potentiel d'application dans plusieurs domaines. Dans le cadre de cette étude nous les avons utilisés pour la dépollution des eaux usées riches en plomb (II) et cadmium (II), nous détaillerons cette partie dans le chapitre suivant.

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur les deux échantillons d'argile naturelle (Agh, Ags) et sur les zéolithes que nous avons synthétisées (CAN obtenue en grande quantitée, ANA obtenue en grande quantité et l'échantillon synthétisé dans le fours 2B (NaOH/HC= 0.66) dont la composition est 60% FAU 13X, Néphéline 25% et 15% de quartz). Deux autres types de zéolithes ont été testés aussi (FAU 13X commerciale et une zéolithe naturelle de type CAN). Ensuite nous avons étudié l'adsorption du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol sur l'argile organophile Ags-HDTMA que nous avons synthétisée. L'étude des comportements de ces différents adsorbants vis-à-vis les ETM, Pb(II) et Cd(II) et des chlorophénols (3-chlorophénol, 4-chlorophénol) en solution a été faite à partir de mesures cinétiques et thermodynamiques. Les pouvoirs d'adsorption des matériaux synthétisés dans ce travail ont été comparés à d'autres adsorbants commerciaux ou naturels.

Nous nous sommes aussi intéressés au mécanisme d'adsorption. Dans ce but nous avons utilisé la microcalorimétrie d'adsorption comme première approche car les enthalpies d'adsorption sont sensibles à l'environnement des molécules adsorbées et à la présence éventuelle de différents sites d'adsorption sur un matériaux donné.

IV.1. Adsorption de Pb (II) et Cd (II)

IV.1.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des ETM, Pb(II) et Cd(II) par unité de masse des trois types de zéolithes synthétisées et de deux différentes argiles à pH=6.2 et à 25°C sont présentées dans les figures IV.1 à IV.3. Pour les différents adsorbants on remarque que la quantité de cation métallique adsorbé augmente rapidement en fonction du temps puis devient constante. L'équilibre est rapidement atteint au bout d'une minute de contact entre les ETM (Pb(II), Cd(II)) et les différents adsorbants utilisés.

Divers travaux concernant l'adsorption des ETM sur différents matériaux montrent des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre supérieurs à ceux trouvés ici. Pour des argiles de type kaolinite, (Unuabonah, E. I et al., 2007)²⁰⁴ ont constaté que la cinétique d'adsorption de Pb(II) est supérieure à 8 minutes. Plusieurs études font la même observation ^{64,149,161,209}. Pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur des zéolithes, plusieurs études ont montré que le temps nécessaire (plus que 10 minutes)^{170,210–214}pour atteindre l'équilibre est supérieur aux temps que nous avons obtenus, cela

peut être expliquer par la présence d'autres phases supplémentaires dans les zéolithes utilisées, ce qui peut ralentir le temps nécessaire pour l'adsorption. Les cinétiques peuvent aussi être affectées par l'état de division des particules utilisées : une grande surface externe peut accélérer l'adsorption. En tous cas, la diffusion des ions au sein des micropores ne semble pas une étape limitante dans les conditions que nous avons testées.



Figure.IV.1. Cinétique d'adsorption de Cd(II) (Ci=10⁻⁴M, pH=6.2, T=25°C) par la CAN synthétisée et deux échantillons d'argiles (Agh et Ags)



Figure.IV.2. Cinétique d'adsorption de Cd(II) (Ci=10⁻³M, p H=6.2, T=25°C) par les différentes zéolithes synthétisées (CAN, ANA, 13X)



Figure. IV. 3. Cinétique d'adsorption de Pb(II) par Agh, CAN, ANA et FAU 13X $(Ci = (0.510^{-3}M, p H = 6.2, T = 25^{\circ}C)$

IV.1.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été faites en respectant un temps d'équilibre de 2h, à une température de 25°C et un pH=6,2. Nous discutons principalement, à partir des isothermes d'adsorption, de l'affinité, représentée par la pente à l'origine des isothermes d'adsorption, et de la capacité d'adsorption, représentée par la quantité adsorbée au plateau des isothermes d'adsorption.

La Figure IV.4 représente les isothermes d'adsorption de cadmium sur les différents adsorbants Agh, Ags, CAN synthétisée, CAN naturelle, FAU13X commerciale et FAU13X synthétisée ; il est important de noter que la cancrinite naturelle est un échantillon naturel composé de 60% de cancrinite et 40% d'autres phases tels que la NAT et des oxydes d'aluminium et de silicium.

Les isothermes d'adsorption montrent des différences entre les capacités d'adsorption du cadmium en fonction de la nature de la matrice adsorbante. L'étude comparative de ces isothermes, à pH=6,2, montre la supériorité de la CAN synthétisée par rapport à la cancrinite naturelle. Les quantités adsorbées très élevées, dépassant 60 mg/g, ont été obtenus aux faibles concentrations résiduelles, ce qui indique une forte affinité entre le Cd(II) et la CAN synthétisée.

La quantité adsorbée de Cd(II) par la CAN synthétisée est 3 fois supérieure à celle adsorbée par l'argile naturelle (Agh) utilisée comme réactif pour la synthèse de la CAN.

La CAN naturelle à une faible affinité vis-à-vis le Cd(II) : cela peut être expliqué en partie par l'hétérogénéité de cet échantillon qui contient d'autres phases qui n'ont peut-être pas d'affinité pour le Cd(II). Les canaux de cette CAN sont peut-être aussi inaccessibles pour une raison qui reste à déterminer comme par exemple la présence de cations de compensation qui sont peut-être moins facilement échangeables que les ions Na⁺ présents dans les cancrinites synthétisées au laboratoire. Une analyse chimique de la CAN naturelle serait intéressante.



Chapitre IV : Etude de l'adsorption des ETM et des chlorophénols

Figure.IV.4. Isotherme d'adsorption Cd(II), T=25°C, pH=6.2. Les traits pleins représentent la simulation des données par l'équation de Langmuir.

On remarque aussi que les zéolithes de type FAU13X synthétisée ou commerciale ont une grande affinité vis à vis de Cd(II) par rapport aux argiles naturelles et aux zéolithes de type CAN ou ANA cela peut être expliqué par la grande taille des canaux de la FAU13X (7.4A°) par rapport à la CAN (5.9A°) et l'ANA (4.2A°).

Globalement, l'ordre d'affinité de Cd (II) vis-à-vis des quatre matrices est le suivant :

CAN naturelle <Agh <Ags <CAN<ANA< FAU13X.

Les capacités d'adsorption de ces trois types de zéolithes sont plus importantes que celles de la littérature (Tableau.IV.1), mais les ordres de grandeur restent les mêmes par type de structure. Les écarts sont donc probablement dus aux différences de composition et peut-être aussi aux différences de texture. Le rôle de la surface externe devrait notamment être étudié plus en détail.

Adsorbant	Qads Cd(II) (mg.g ⁻¹)	Références
Cancrinite	45.4	(Borhade, A et al., 2015) ⁶⁵
Fly ash zéolithe X	97.8	(Ahmaruzzaman, M et al., 20015) ⁵⁵
Cancrinite	20.6	(Chunfeng, W et al., 2009) ²¹⁵
Cancrinite naturelle	4.15	Cette étude
Cancrinite	68.4	Cette étude
Analcime	150.5	Cette étude
Faujasite 13X Comm	198	Cette étude
Faujasite 13X Syn	229.8	Cette étude

Tableau.IV.1. Comparaison des résultats obtenus pour l'adsorption de Cd(II) à quelques résultats de la littérature

Les isothermes d'adsorption de plomb sur les argiles naturelles, les différentes zéolithes synthétisées et la faujasite commerciale ont les mêmes caractéristiques que les isothermes d'adsorption de cadmium (figure.IV.5) Nous observons notamment que les deux échantillons de FAU 13X commerciale et synthétisée adsorbent plus de Pb(II) que les argiles naturelles et les zéolithes synthétisées de type CAN et ANA. Cette différence est due à la différence de structure et des capacités d'adsorption pour chaque adsorbant.



Figure.IV.5. Isotherme d'adsorption Pb(II) T=25°C, pH=6,2. Les traits pleins représentent la simulation des données par l'équation de Langmuir.

La cancrinite synthétisée présente une capacité d'adsorption de Pb(II) (151.7 mg/g) quatre fois supérieure à celle de l'argile de départ (Agh); ce type de zéolithe présente une capacité d'adsorption de Pb(II) trois fois plus grande que celle (52.3mg/g) trouvée par (Borhade, A et al 2015) ⁶⁵. En comparant les différents résultats obtenus et certains résultats de la littérature sur l'adsorption de Pb(II), nous pouvons en déduire que la faujasite 13X synthétisée possède la meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (voir tableau.IV.2.) ; l'échantillon que nous avons synthétisé possède des performances voisines.

Globalement, l'ordre d'affinité du Pb (II) vis-à-vis les différents adsorbants étudiés est le suivant : Agh <Ags <CAN<ANA < FAU13X synthétisée< FAU13X Commerciale

Adsorbant	Qads Pb(II) (mg.g ⁻¹)	Références
Cancrinite	52.3	(Borhade, A et al., 2015) ⁶⁵
Faujasite X	414	(Kabwadza-Corner et al 2015.,) ²¹⁶
Zéolithe A	466	
Résine synthétisé	326.56	(Murugesan et al., 2014) ²¹⁷
Cancrinite	187.56	Cette étude
Faujasite 13X commerciale	458.3	Cette étude
Faujasite 13X synthétisée	577.87	Cette étude

Tableau.IV.2. Comparaison des résultats obtenus pour l'adsorption de Pb(II) à quelques résultats de la littérature

En comparant les isothermes d'adsorption de Pb(II) et de Cd(II) nous remarquons que la capacité d'adsorption et l'affinité de Pb(II) pour les différents adsorbants sont plus importantes que celle du Cd(II).

Ces résultats sont en bon accord avec la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus petit rayon hydraté est préférentiellement adsorbé : rayon hydraté de Pb(II) (0.401 nm) < rayon hydraté de Cd(II) (0.426 nm).

IV.1.3. Modélisation des isothermes :

Les équations de Langmuir et Freundlich sont régulièrement utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorptions des solutés en phase aqueuse. Dans notre étude nous nous sommes intéressés à appliquer le modèle de Langmuir à nos résultats expérimentaux. L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées.

Nous rappelons que modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante ²¹⁸:

$$Q_e = Q_{max}.K_L.C_e/(1+K_L.C_e)]$$

Avec :

Ce : concentration à l'équilibre (mol/l),

Qe : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_{max}: capacité maximum d'adsorption (mg/g)

K_L : constante d'équilibre relative à l'intensité d'adsorption (sans unité, les concentration Ce sont normalisées par rapport à la concentration de référence 1mol/L))

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$C_e / Q_e = (C_e / Q_{max}) + (1 / K_L Q_{max})$$

IV.1.3.1. Adsorption de Pb(II)

Afin de caractériser un peu mieux le phénomène d'adsorption de plomb sur les différents adsorbants, nous avons tenté de simuler les données expérimentales avec l'équation de Langmuir. Les courbes simulées sont indiquées sur la figure. IV.5 et les paramètres calculés sont reportés dans le tableau.IV.3. Les valeurs de $\Delta_{dpl}h$ seront discutées dans la partie étude calorimétrique.

Pour la plupart des échantillons sauf la FAU 13X synthétisée, les coefficients de corrélation R^2 sont inférieurs à 0,90 ce qui montre que ce modèle n'est pas parfaitement applicable à l'adsorption des ETM sur ces adsorbants. Les valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir sont regroupés dans le tableau.IV.3.

Adsorbant	Q _{max} (mg/g)	KL	\mathbb{R}^2	$\Delta_{ads} G_m^{\circ}$	$\Delta_{dpl}h$	$\Delta_{ads}S_m^{\circ}$
				(KJ.mol ⁻¹)	(KJ.mol ⁻¹)	(J.K ¹ .mol ⁻¹)
Agh	38.0	47633	0.88	-26.68	-	-
Ags	68.6	33582	0.80	-25.82	-	-
CAN Syn	187.6	29744.9	0.79	-25.52	0.48	87.24
ANA	234	458.46	0.88	-15.18	-	-
13X Syn	577.9	10314.5	0.95	-22.89	0.4	78.1
13X Comm	458.3	223097	0.75	-30.51	-	-

 Tableau. IV3. Paramètres des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Pb(II) sur les différents adsorbants

Nous pouvons remarquer que la quantité maximale adsorbée de Pb(II) à 25°C sur la FAU 13X synthétisée est vint fois plus grande que celle de l'échantillon d'argile (Agh) utilisé pour la synthèse des zéolithes. La quantité maximale adsorbée de Pb(II) sur la FAU 13X synthétisée est légèrement supérieure à celle adsorbée par la FAU 13X commerciale bien que cet échantillon (FAU13X synthétisée) contienne d'autres phases supplémentaires (Néphéline et quartz). Les valeurs négatives de $\Delta_{ads}G_m^{\circ}$ indiquent que l'adsorption du Pb(II) sur les différents adsorbants est spontanée. Les valeurs de $\Delta_{ads}G_m^{\circ}$ obtenues pour la FAU13X commerciale (-30.51 KJ.mol⁻¹) et

FAU13X synthétisée (-22.89 KJ.mol⁻¹) confirment la meilleure affinité de la zéolithe FAU commerciale que la zéolithe synthétisée. Cependant, la capacité est moindre, cela peut être expliqué par la présence d'une phase de néphéline (25%) et du quartz dans notre échantillon FAU 13X synthétisée. Les valeurs positives de $\Delta_{ads}H_m^{\circ}$ indique le caractère endothermique de l'adsorption de Pb(II) sur les différents adsorbants (discuté plus loin).

IV.1.3.2. Adsorption de Cd(II)

Concernant l'adsorption de Cd(II), les courbes simulées sont indiquées sur la figure IV.4 et les paramètres calculés sont reportés dans le tableau IV.4. Les coefficients de corrélation R^2 sont inférieurs à 0,90 ce qui montre que ce modèle n'est pas applicable à l'adsorption des ETM sur la plupart de ces adsorbants (FAU 13X syn, FAU 13X comm, CAN naturelle). Les valeurs négatives de $\Delta_{ads}G_m^{\circ}$ indiquent que l'adsorption du Cd(II) sur les différents adsorbants est spontanée, les valeurs positives de $\Delta_{dep}h_m^{\circ}$ indique le caractère endothermique de l'adsorption de Cd(II) sur les différents adsorbants, ce qui sera discuté dans la partie calorimétrie d'adsorption.

Adsorbant	Qmax	KL	\mathbb{R}^2	$\Delta_{ads} G_m^{\circ}$	$\Delta_{dpl}h$	$\Delta_{ads}S_m^{\circ}$
	(mg/g)			(KJ.mol ⁻¹)	(KJ.mol ⁻¹)	(J.K ¹ .mol ⁻¹)
Ags	33.5	3956	0.95	-20.52	0.7	71.2
Agh	24.2	3356.9	0.96	-20.11	-0.02	67.4
CAN	4.15	8867	0.595	-22.52	-	-
naturelle						
CAN Syn	68.4	45588.3	0.9	-28.5	5.64	114.7
ANA	150.5	40530	0.9	-26.28	-	-
13X Syn	230	198087	0.71	-30.21	2.5	109.7
13X Comm	198	354684.5	0.47	-31.66	-	-

Tableau.IV.4. Paramètres des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Cd(II) sur les différents adsorbants

IV.1.3.3. Conclusion

Le traitement hydrothermal à haute pression de l'argile (Agh) a permis de synthétiser des zéolithes ayant de bonnes capacités d'adsorption du Pb(II) et Cd (II). La FAU 13X représente une meilleure affinité vis-à-vis les ETM étudiés. Il a aussi été remarqué que les adsorbants utilisés ont une meilleure affinité vis-à-vis de Pb (II) que de Cd(II).

Pour la FAU 13X syn, la FAU 13X comm et la CAN naturelle, les résultats expérimentaux ne coïncident pas avec le modèle de Langmuir ce qui signifie que l'adsorption des ETM sur ces adsorbants ne se fait pas sur un seul type de site, ou bien qu'il y a des interactions entre ions adsorbés. Dans la suite de ce chapitre nous nous intéressons à expliquer les mécanismes d'adsorption des ETM sur chaque adsorbant étudié.

IV.1.4. Mécanisme et calorimétrie d'adsorption

IV.1.4.1. Mécanisme d'adsorption sur les argiles

La surface des argiles présente généralement une charge négative qui a pour origine soit la substitution isomorphique au sein du réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un cation divalent, par exemple), soit l'hydratation de surface des oxydes, à l'origine des groupements hydroxyles (OH) de surface (Eq.IV.1,2) :

$$\equiv SOH^{2+} \leftrightarrow \equiv SOH + H^{+} \qquad Eq.IV.1$$
$$\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^{-} + H^{+} \qquad Eq.IV.2$$

≡S : représentant la surface solide.

Les cations métalliques en solution sont attirés par des interactions électrostatiques ou de type Vander-Waals, vers les charges négatives. Une quantité équivalente de charges positives viennent compenser les charges négatives.

Le cation qui n'est pas lié à la surface solide par une liaison covalente forme, avec sa sphère d'hydratation, un complexe de sphère externe (figure.V.8b.). Ce processus est appelé physisorption ou adsorption non spécifique. C'est une réaction réversible contrôlée par la diffusion, la stœchiométrie et l'affinité de l'ion pour l'adsorbant. Les liaisons impliquées sont des liaisons de faible énergie. De ce fait, les cations sont facilement mobilisables lors de changements physico-chimiques dans le milieu.



Figure.IV.8.Exemple de complexe de sphère interne et externe

Dans le cas où il s'agit d'une adsorption spécifique (la chimie sorption) la réaction met en jeu des liaisons covalentes qui sont plus stables que les liaisons de faibles énergies vues précédemment. Ces liaisons covalentes s'établissent entre le groupement de surface et l'ion, sans qu'une molécule d'eau vienne s'interposer entre eux. Cela aboutit à la formation de complexes de sphère interne (figure.IV.8a.). Ces réactions d'adsorption font intervenir principalement les groupements OH (Eq.V.1. et Eq.IV.2).

Ces sites de surface peuvent jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un cation métallique (M^{2+} , par exemple) (Eq.V.3. et Eq.V.4.). Le mécanisme mis en jeu, en présence de cations, est le même qu'une réaction de complexation en solution, avec échange de protons :

$$\equiv \text{SOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv \text{SOM}^{+} + \text{H}^{+} \qquad \text{Eq.V.3.}$$

2 (\equiv SOH) + M²⁺ $\leftrightarrow = (\text{SO})_2\text{M} + 2\text{H}^{+} \qquad \text{Eq.V.4.}$

Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargée négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer d'aluminium... En effet, la réaction d'adsorption, engendrant la formation de complexes de sphère interne peut être décrit selon le processus suivant¹⁹⁰ :

$$M^{2+}+H_2O \Longleftrightarrow MOH^+ + H^+ \qquad \text{Eq.V.5}$$
$$\equiv \text{S-O}^- + MOH^+ \Leftrightarrow \equiv \text{S-O-M-OH} \qquad \text{Eq.V.6}$$

La valeur du pK (constante d'équilibre) de la réaction d'hydrolyse détermine l'efficacité de l'adsorption de différents ETM. L'adsorption spécifique augmente quand la valeur de pK diminue, (dans le cas où les métaux mis en jeu ont le même pK, c'est celui ayant la plus grande taille ionique qui est le plus fortement adsorbé). Ceci confirme l'ordre de sélectivité trouvé pour le plomb et le cadmium :

Pb (pK = 7,7) > Cd (pK = 10,1)

Quel que soit le phénomène d'adsorption mise en jeu (physisorption ou chimisorption) le plomb présente la meilleure affinité sur les deux échantillons d'argile (Agh, Ags).

Les diagrammes de spéciation du cadmium et du plomb représentés dans le premier chapitre, suggèrent que le cadmium, dans la gamme de pH étudiée, est adsorbé sous sa forme bivalente Cd²⁺, alors que le plomb peut se présenter sous la forme bivalente (Pb²⁺) et monovalente Pb(OH)⁺ce qui peut expliquer aussi la quantité importante de plomb fixée par les différents adsorbants.

Ces résultats expérimentaux sont confirmés par ceux de Basta et Tabatabai $(1992)^{219}$, qui indiquent que l'amélioration des rendements d'élimination de Pb²⁺ et Cd²⁺ peut être liée à la formation supplémentaire des formes hydratées de plomb et cadmium (très faiblement hydraté dans le domaine de pH étudié) qui s'adsorberaient plus facilement que leur forme bivalente sur les sites négatifs de l'argile.

Basta et Tabatabai (1992)²¹⁹ proposent le mécanisme suivant pour l'adsorption des métaux :

$$M^{2+} + H_2O \longrightarrow MOH^+ + H^+ Eq.IV.7$$
$$MOH^+ + S^- \longrightarrow SMOH Eq.IV.8$$
$$S : surface ; M : métal.$$

D'autres mécanismes de fixation du métal peuvent se superposer à celui-ci.

Ainsi, les sites hydroxylés à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surface⁶³ :

$$M^{2+} + \equiv S(OH)_2 \longrightarrow \equiv SO_xH_{x-2}M + 2 H^+ \quad Eq.IV.9$$

S = Al, Si, Fe, Mn

Dans cette étude nous nous sommes aussi intéressés à l'étude calorimétrique de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption sur les adsorbants étudiés.

IV.1.4.2. Calorimétrie d'adsorption sur les argiles

La Figure IV.10 représente l'évolution de l'enthalpie de déplacement (Δ H en kJ.mol⁻¹) de cadmium sur les deux échantillons d'argile Agh et Ags en fonction de la quantité adsorbée.



Figure.I V.9. Enthalpie de déplacement de Cd²⁺ à 25°C sur les deux échantillons d'argile (Agh, Ags) en fonction de la quantité adsorbée.

Les enthalpies d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée du cadmium par les argiles sont faibles. Pratiquement constantes et endothermique dans le cas de la smectite elles semblent indiquer un seul mécanisme d'adsorption (échange d'ion interfoliaires). Dans le cas de la Kaolinite elles sont faiblement exothermiques et correspondent à des interactions électrostatiques avec les faces latérales suivant les équilibres décrits ci-dessus.

IV.1.4.3. Mécanisme d'adsorption sur les zéolithes

IV.1.4.3.1. Cas des FAU 13X

Comme décrit dans le premier chapitre, la FAU 13X présente plusieurs sites d'adsorption cationiques (figure IV.11).

En connaissant la formule $(Na_2)_{29}(H_2O)_{240}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ (IZA) de la FAU 13X, nous avons calculé la capacité d'échange cationique **des cations** Na⁺ avec le Pb(II) et le Cd(II), nous avons remarqué que la quantité adsorbée est supérieure à celle des cations Na⁺ échangeables. La capacité maximale d'adsorption pour FAU 13X peut être estimée à environ 190 mg.g⁻¹ pour Cd²⁺ et 350 mg.g⁻¹ pour Pb²⁺. En effet, le rapport Q_{ads}(Pb²⁺)/CEC(Na⁺) est égale à 1, ce qui explique un échange de 100% des cations de compensation.



Figure.IV.10.Structure de la FAUX, ses différents sites d'adsorption

Pour l'adsorption de Cd(II) sur la FAU 13X synthétisée le rapport $Q_{ads}(Cd^{2+})/CEC(Na^+)$ est égal à 1.29, ce qui peut aussi être expliqué la formation des clusters de cadmium dans les cages de la FAU 13X²²². Par contre cette valeur est inférieure à celle pour le plomb ce qui confirme par conséquence la grande affinité de la FAU13X pour le plomb

Dans la structure FAU X, le site I au centre du l'unité D6R est vide. Le site I ', à l'intérieur de la cage sodalite, le long de la direction [111], peut être entièrement occupée par Pb²⁺ ou Cd²⁺ (Nardin et al., 1995)²²⁰ ainsi que le site II qui est localisé dans la cage de sodalite. L'adsorption de Pb²⁺ ou Cd²⁺ peut avoir lieu sur un troisième site de cation III, qui est situé dans la grande cavité de l'anneau de 12 membres²²⁰.

IV.1.4.3.2. Cas des CAN

La CAN de formule $Na_8(H_2O)_2CO_3[Al_6Si_6O_{24}]$ (IZA) est une zéolithe dont les canaux contiennent des espèces anioniques telles que les CO_3^{2-} , les OH⁻ et parfois des NO₃⁻.

Ces espèces anioniques ne sont pas échangeables avec les cations métalliques (Pb(II) et Cd(II)). Pour cet échantillon étudié la présence d'amorphe est évidente. L'adsorption des ETM (Pb(II) et Cd(II)) peut être interprétée par le phénomène d'échange cationique avec les cations de sodium qui jouent le rôle des cations de compensations dans la structure de la CAN (figure.IV.12). En considérant qu'un cation divalent est échangé avec deux Na⁺, le maximum de cations adsorbés peut être estimé à partir de la CEC. La capacité maximale d'adsorption pour CAN peut être estimée à

environ 451 mg.g⁻¹ pour Cd^{2 +} et 833 mg.g⁻¹ pour Pb^{2 +}. Le maximum d'adsorption obtenu expérimentalement pour CAN est de 68,4 mg.g⁻¹ pour Cd^{2 +} et de 192,6 mg.g⁻¹ pour Pb^{2 +}. Il est à noter que la masse de solide n'est pas pure CAN car une phase amorphe est présente après la synthèse. Le rapport entre Qm expérimentale et Qm théorique est de 0,15 pour Cd^{2 +} et de 0,23 pour Pb^{2 +}. Un meilleur échange est obtenu avec Pb^{2 +} qui pourrait s'expliquer par la plus petite taille de ce cation par rapport à Cd²⁺. Myabe et al (2004) suggèrent en utilisant la méthode de Rietveld basée sur les intensités XRD observées que les ions Na⁺ situés dans la cage de cancrinite ne sont pas échangeables avec les ions Pb^{2 +}. Dans notre cas, en raison du faible échange, seuls les ions Na ⁺ situés dans les anneaux à 12 membres sont probablement échangés avec Pb^{2 +} ou Cd^{2 +}. La taille des pores (5,9 Å) de la cancrinite est légèrement inférieure à la taille des cations hydratés ayant un diamètre hydraté d'environ 8 Å. Ainsi, certaines molécules d'eau impliquées dans l'hydratation du métal doivent être éliminées afin d'accommoder les ions métalliques dans le canal zéolitique qui pourraient gêner le processus d'échange d'ions. Afin de mieux comprendre les mécanismes, des expériences calorimétriques sont effectuées..



Figure.IV.11. Structure de la CAN et ses sites d'adsorption, adapté de la référence⁹⁹

IV.1.4.3. Calorimétrie d'adsorption sur les zéolithes

La Figure IV.12 représente l'évolution de l'enthalpie d'adsorption (Δ h en kJ.mol⁻¹) du plomb sur les deux zéolithes FAU13X et CAN en fonction de la quantité adsorbée.



Figure.IV.12. Enthalpie de déplacement de Pb²⁺ à 25°C sur la FAU 13X et la CAN en fonction de la quantité adsorbée.

Nous remarquons que l'adsorption de plomb sur la CAN est endothermique, $\Delta_{dep}h$ diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité adsorbée de plomb montrant une distribution hétérogène des énergies des sites d'adsorption. Dans le cas de la faujasite 13X nous distinguons trois domaines de variation de l'enthalpie d'adsorption. A faible quantité adsorbée (inférieure à 500 µmol. g⁻¹) l'adsorption est exothermique, Entre 500 et 850 apparait un régime endothermique quasi-constant suivi au-delà de 850 par une décroissance progressive. La présence de ces trois domaines de variation d'enthalpie peut etre expliqué par la présence de trois sites d'adsorption de Pb(II).

La Figure IV.13 représente l'évolution de l'enthalpie de déplacement ($\Delta_{dep}h$ en kJ.mol⁻¹) de cadmium sur les deux zéolithes FAU13X et CAN en fonction de la quantité adsorbée.



*Figure.IV.13. Enthalpie de déplacement de Cd*²⁺ à 25°C sur la FAU 13X et la CAN en fonction de la *quantité adsorbée.*

Les courbes de variation de l'enthalpie de déplacement ($\Delta_{dep}h$) de Cd²⁺ à 25°C sur la CAN et la FAU 13X en fonction de la quantité adsorbée, montrent que l'adsorption de cadmium sur la CAN et la FAU 13X est endothermique, $\Delta_{dep}h$ diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité adsorbée de cadmium. En comparant les enthalpies d'adsorption des deux ETM sur les deux types de zéolithe nous remarquons que les ($\Delta_{dep}h$) de Cd²⁺ et Pb²⁺ sur la CAN sont supérieurs à ceux sur la faujasite 13X, d'autre part nous remarquons que les enthalpies d'adsorption ($\Delta_{dep}h$) de Cd²⁺ sont supérieurs à ceux de Pb²⁺, ce qui explique que l'augmentation de l'affinité s'accompagne par une diminution de $\Delta_{dep}h$.

L'enthalpie intégrale d'adsorption due à l'adsorption de cations est positive dans toute la gamme de concentration, montrant clairement que le processus d'adsorption est endothermique pour le Cd(II). La variation d'enthalpie est due à l'interaction entre les cations et la zéolithe et à la déshydratation / réhydratation des cations lors de l'échange cationique. En général, le processus d'adsorption est négatif (contribution exothermique) et la déshydratation est positive (contribution endothermique) puisque les enthalpies d'hydratation sont généralement négatives. Les cations Cd² ⁺ et Pb² ⁺ peuvent être déshydratés pendant l'échange cationique pour s'accommoder dans les zéolites et les Na ⁺ échangés avec Pb² ⁺ ou Cd² ⁺ sont réhydratés dans la solution. En effet, la taille des cations hydratés autour de 8 Å est supérieure à la taille des pores de la zéolite cancrinite (5,9 Å) et de FAU 13X (7.4 Å). L'échange cationique pourrait s'écrire:

 $2Na_Z + Me^{2 +} = 2Na^+ + Me_Z$

où Me²⁺ est le cation métallique et Na_Z et Me_Z sont les cations adsorbés sur les zéolithes.

L'enthalpie d'adsorption pourrait être estimée en connaissant l'énergie de liaison entre les cations $(Na^+ et Me^{2+})et la zéolithe et l'hydratation / déshydratation des cations <math>(Na^+ est réhydraté et Me^2 + est déshydraté).$

L'enthalpie d'adsorption pourrait s'écrire:

 $\Delta_{ads}h = (\Delta_{bind}h_{MeZ} - 2\Delta_{bind}h_{NaZ}) + (2\Delta_{hydr}h_{Na+} - \Delta_{hydr}h_{Me2+})$

où $\Delta_{bind}h_{MeZ}$ est l'énergie de liaison entre le cation métallique et la zéolithe (Me pourrait interagir avec plus d'un oxygène dans la zéolithe), il pourrait y avoir déshydratation avant l'entrée dans la zéolithe ou pendant le processus d'adsorption lorsque le cation est adsorbé sur la zéolithe, $\Delta_{bind}h_{NaZ}$ est la désorption de Na⁺ due à l'échange cationique, Na⁺ est probablement réhydraté dans la solution et l'effet enthalpique est donné par $\Delta_{hydr}h_{Na+}$. Cependant la différence entre les deux cations s'explique par une énergie d'hydratation plus élevée pour Cd²⁺ (-1806 kJ / mol) que pour Pb²⁺ (-

1480 kJ / mol) car les autres termes dans le calcul de l'enthalpie d'adsorption sont probablement comparables pour les deux cations.

L'entropie d'adsorption a été calculée à partir de l'équation suivante :

 $\Delta_{ads}S_{m}^{\circ} = (\Delta_{dpl}h - \Delta_{ads}G_{m}^{\circ}) / T$

Les résultats thermodynamiques sont présentés dans les tableaux IV.3 et IV.4. Les valeurs d'enthalpie sont prises dans la région d'adsorption du pseudo plateau. Les valeurs négatives de $\Delta_{ads}G_m^{\circ}$ indiquent que l'adsorption de Pb (II) et Cd (II) sur les différents adsorbants se produit spontanément. Les valeurs positives de $\Delta_{ads}S_m^{\circ}$ montrent que l'adsorption de Cd²⁺ et Pb²⁺ est entraînée par l'entropie. Cela pourrait s'expliquer à la fois par le fait que deux Na⁺ sont échangés avec un cation divalent et par les phénomènes d'hydratation-déshydratation qui peuvent libérer des molécules d'eau.

IV.2. Adsorption du 3-Chlorophénol et 4-Chlorophénol

IV.2.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des deux molécules hydrophobes (3-chlorophénol et 4-chlorophénol) sur l'argile organophile à p H=7 et à 25°C, sont présentées sur la figure.IV.15. Pour les deux polluants nous remarquons que la quantité adsorbée augmente rapidement en fonction du temps puis devient constante. L'équilibre est atteint au bout d'une heure de contact. L'adsorption de ces deux chlorophénols sur l'argile naturelle Ags est négligeable.



Figure.IV.15. Cinétique d'adsorption du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol (Ci=10⁻³M, pH=6.2, T=25°C) sur l'argile organophile Ags-3CEC(HDTMA)

IV.2.2. Isotherme d'adsorption

Le milieu organique de Ags-HDTMA fournit une phase organophile qui permet des interactions hydrophobes entre les molécules de chlorophénol et les chaînes de tensioactif.

Sur la figure IV.16. nous présentons les isothermes d'adsorption de 3-chlorophénol et 4chlorophénol sur l'argile organophile HDTMA à p H=7 et à 25°C.



Chapitre IV : Etude de l'adsorption des ETM et des chlorophénols

Figure .IV.15. Isothermes d'adsorption du 3-chlorophénol et 4-chlorophénol (pH=6.2, T=25°C) sur l'argile organophile Ags-3CEC(HDTMA)

Nous remarquons que l'argile organophile a une affinité légèrement meilleure pour le 3chlorophénol. La quantité maximale adsorbée de 3-chlorophénol est de l'ordre de 98,19 mg/g cependant celle de 4-chlorophénol est de l'ordre de 87,80 mg/g. L'argile organophile synthétisée dans notre étude possède des capacités d'adsorption meilleures que certains résultats de la littérature (tableau.IV.5.).

Polluant	Argile organophile	Capacité	Référence		
		d'adsorption (mg/g)			
4-chlorophénol	HDTMA-	43.30	(Rawajfih et Nsour 2006)		
	montmorillonite		172		
4-chlorophénol	Charbon actif	188	(Hameed et al., 2008) ⁵⁹		
4-chlorophénol	Silice nanoporeux	29	(Ding et al 2016) ¹⁷³		
4-chlorophénol	Ags-HDTMA	87,80	Cette étude		
3-chlorophénol	Carbone à base de paille de riz	12,9	(Wang et al ., 2007) ¹⁷⁴		
3-chlorophénol	Boues de papier	1	(Calace et al 2002.,) ¹⁷⁵		
3-chlorophénol	Ags-HDTMA	98,19	Cette étude		
3-chlorophénol	Silice modifiée	449.9	(Hanna et al., 2002) ²²³		

Tableau.IV.5. Comparaison des résultats obtenus pour l'adsorption des chlorophénols à quelques résultats de la littérature

IV.2. 3. Mécanisme d'adsorption

Il existe deux mécanismes principaux pour l'adsorption des chlorophénols sur les argiles organophiles⁵⁷. Un premier mécanisme est lié à la présence de tensioactif en excès qui entraînent une charge plus positive sur les couches d'argile organophile et l'apparition d'interactions avec les chlorophénols^{224,225} qui sont riches en électrons⁵⁷.

Les tensioactifs sont adsorbés sur la surface extérieure ou intercalés dans l'espace interfoliaire de l'argile. Cette configuration crée un environnement organique efficace et améliore l'hydrophobicité des argiles organophiles, ce qui entraînant une bonne affinité pour composés organiques.

Le deuxième mécanisme, probablement prépondérant, est donc plutôt une solubilisation des molécules dans les domaines organiques créés par les tensioactifs.





Figure.IV.17. Enthalpie de déplacement de 3-chlorophénol et 4-chlorophénol à 25°C sur 3CEC(HDTMA)-Ags

La variation de l'enthalpie de déplacement ($\Delta_{dep}h$) de 3-chlorophénol et 4-chlorophénol à 25°C sur l'argile organophile en fonction de la quantité adsorbée, montre que l'adsorption de ces deux chlorophénols sur l'argile organophile est endothermique. Généralement l'adsorption des chlorophénols sur des matériaux organophiles est exothermique. Hanna et al..., 2002²²³ ont étudié la calorimétrie d'adsorption de 3-chlorophénol sur des silices modifiées ; ils ont montré également que l'adsorption de 3-chlorophénol est exothermique, cette différence peut être expliquer par la différence dans les structures des adsorbants. Le $\Delta_{dep}h$ diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité adsorbée des chlorophénols. En comparant les enthalpies d'adsorption des deux chlorophénols nous remarquons que les ($\Delta_{dep}h$) de 4-chlorophénol est légèrement supérieure que ceux de 3-chlorophénol, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'affinité qui s'accompagne ici d'une une diminution de $\Delta_{dep}h$.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié en premier lieu l'adsorption des deux ETM (Pb(II) et Cd(II) sur deux types d'argile naturelle et sur des zéolithes que nous avons synthétisées. Nous avons montré également que les différentes zéolithes synthétisées sont des matériaux plus efficaces que les argiles pour l'adsorption des ETM.

Ces trois types de zéolithes (FAU 13X, ANA et CAN) avec leurs différentes structures possèdent des importantes capacités d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) et la cinétique d'adsorption des ETM étudiées sur ces trois matériaux est très rapide (moins de 2 minutes).

Les résultats obtenus pour l'adsorption du plomb et cadmium sur la CAN, la FAU13X et l'ANA, montrent que la FAU 13X possède une grande affinité vers les deux ETM étudiés, cet échantillon adsorbe 20 fois plus de plomb que l'argile (Agh) utilisée pour la synthèse des zéolithes. Le classement des différents adsorbants étudiés dans ce travail selon leurs affinités vis-à-vis les ETM étudiés est le suivant :

Agh < Ags < ANA < CAN< FAU13X.

L'étude des mécanismes d'adsorption des deux ETM sur les différents adsorbants nous a permis d'interpréter l'origine de différence d'affinité pour les différents adsorbants. L'étude de la variation des enthalpies d'adsorption par microcalorimétrie d'adsorption nous a permis de mieux comprendre la complexité des mécanismes d'adsorption mêmes si toute approche quantitative reste difficile

En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des deux polluants organiques (3-chlorophénol et 4-chlorophénol) sur l'argile modifié Ags-HDTMA synthétisée au cours de notre étude. Nous avons montré également que cette argile organophile est efficace pour l'adsorption de ce deux polluants organiques ; cet adsorbant possède une meilleure affinité pour le 3-chlorophénol par rapport au 4-chlorophénol.

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte de la synthèse d'argile organophile et de zéolithes à partir d'argiles naturelles prélevées en Tunisie et leur application pour l'adsorption des chlorophénols et des cations métalliques (Cd²⁺ et Pb²⁺) présents dans les eaux usées. La première partie de notre étude a été consacrée à la synthèse d'argile organophile en utilisant comme matrice le tensioactif HDTMA. Ce tensioactif cationique est inséré dans l'espace interfoliaire de l'argile par échange cationique et il permet ainsi une expansion importante de la distance interfoliaire. Nous nous sommes intéressés plus spécialement à la modification organophile d'une argile sodique formée par différentes phases argileuses (smectite, kaolinite et illite).

Dans la suite nous nous sommes intéressés à la synthèse des zéolithes de type cancrinite (CAN), analcime (ANA) et faujasite 13 X (FAU 13 X) à partir d'une argile naturelle composée de kaolinite, d'illite et de quartz. La kaolinite est considérée comme un bon réactif pour la synthèse des zéolithes. L'argile est calcinée une première fois à 650°C puis une seconde fois à 650°C en présence de soude à différentes concentrations afin de détruite l'illite et le quartz et d'obtenir une phase amorphe de métakaolinite notée HC. La calcination se fait sous air ou sous argon pour éviter la formation des carbonates. Ce précurseur subit ensuite un traitement hydrothermal sous haute pression (1 kbar) à différentes températures et pour des durées allant de 4 à 28 jours selon les synthèses. Nous avons utilisé deux conteneurs de tailles différentes afin de synthétiser de grande quantité de zéolithes en vue de leur application comme adsorbants. Nous avons obtenu des cancrinites pures en présence de CO₂ atmosphérique dans des petits conteneurs pour NaOH/HC=4 pour des températures supérieures à 165°C et une durée de synthèse de 21 jours. Pour des températures inférieures à 165°C l'échantillon contient de la thermonatrite (Na₂CO₃,H₂O) qui provient des carbonates présents dans le précurseur. La disparition de la thermonatrite à plus haute température peut s'expliquer par sa réaction avec la phase amorphe pour former la CAN. Dans les grands conteneurs pour NaOH/HC=1,2 pour des températures comprises entre 130 et 160°C de la CAN quasiment pure est obtenue. La différence entre les deux types de conteneurs peut s'expliquer par des gradients de température différents. En effet dans les petits conteneurs pour NaOH/HC=1 un mélange de zéolithes dont la CAN est obtenu. En absence de CO₂ des cancrinites ont également été obtenues pour NaOH/HC=4 dans les petits conteneurs mais la cancrinite n'est pas pure, ce qui montre que la présence des carbonates favorise la formation des cancrinites. Il n'est pas possible de faire la distinction par DRX ou IR entre la CAN ayant des hydroxydes dans les canaux et la CAN ayant des carbonates. En présence de CO_2 , pour une durée de synthèse de 21 jours, dans les petits conteneurs pour un rapport NaOH/HC= 0,66 et 1 pour des températures inférieures à 170°C un mélange de zéolithes est obtenu parmi lesquelles FAU, CHA, GIS, ANA et CAN et les synthèses ne sont pas reproductibles ce qui peut s'expliquer par l'hétérogénéité de l'argile naturelle. Pour des températures supérieures à 170°C les synthèses sont reproductibles et les zéolithes ANA, CAN, GIS sont obtenues. Ces zéolithes sont plus denses et donc plus stables thermodynamiquement que les zéolithes obtenues à des températures plus basses (FAU, CHA). Dans les conteneurs de grande taille des analcimes pures ont été obtenus pour NaOH/HC=0,66 et des températures comprises entre 145-160°C. La cancrinite et l'analcime synthétisées en grande quantité sont utilisées pour les études d'adsorption. Nous avons réalisé des synthèses en absence de CO2 avec un traitement hydrothermal sous haute pression pendant 4 et 28 jours. Les produits obtenus sont de la néphéline, du quartz et un mélange de zéolithes. La néphéline et le quartz peuvent se former lors de la calcination des précurseurs ou lors de la synthèse hydrothermale sous haute pression. La néphéline et le quartz sont stables dans le diagramme ternaire Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ pour des températures supérieures à celles utilisées dans notre étude mais leur présence peut s'expliquer par la soude et l'eau sous haute pression qui sont de très bons réactifs. La synthèse de faujasite pure n'a pas été concluante mais les résultats obtenus dans cette thèse montrent que la synthèse devrait être possible pour un rapport NaOH/HC=1 et 4 pour des températures inférieures à 150°C et une durée de synthèse de ou inférieure à 4 jours. De plus, il serait intéressant de faire des synthèses avec de la kaolinite pure avec ajout de quartz pour voir l'influence des impuretés présentes dans les argiles naturelles sur les produits obtenus. Après 28 j la FAU n'est plus présente ce qui peut s'expliquer par la dissolution de la FAU et la recristallisation en une phase plus dense et plus stable thermodynamiquement. Nous avons étudié les capacités d'adsorption d'une faujasite synthétisée par voie hydrothermale sous haute pression. Cet échantillon contient 60 % de faujasite, de la néphéline et du quartz. Le reste étant amorphe. La capacité d'adsorption de cet échantillon est comparée à une faujasite commerciale.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des ETM (Pb(II) et Cd(II)) par les trois types de zéolithes synthétisées au cours de cette étude. Nous avons montré que les différentes zéolithes synthétisées sont des matériaux plus efficaces que les argiles pour

l'adsorption des ETM. La cinétique d'adsorption des ETM étudiées sur ces trois matériaux est très rapide (moins de 2 minutes).

Ces trois types de zéolithes (FAU 13X, ANA et CAN) avec leurs différentes structures possèdent d'importantes capacités d'adsorption de Pb(II) et Cd(II),

Les résultats obtenus pour l'adsorption du plomb et cadmium sur la CAN, la FAU13X et l'ANA, montrent que la FAU 13X possède la meilleure affinité vers les deux ETM étudiés. De même cet échantillon adsorbe 20 fois du plomb plus que l'argile (Agh) utilisée pour sa synthèse. Le classement des différents adsorbants étudiés dans ce travail selon leurs affinités vis-à-vis les ETM étudiés est le suivant :

Agh < Ags < CAN < FAU13X.

L'étude des mécanismes d'adsorption des deux ETM sur les différents adsorbants nous a permis d'interpréter l'origine des différences d'affinité pour les différents adsorbants. L'étude de la variation des enthalpies d'adsorption par microcalorimétrie d'adsorption nous a permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes d'adsorption. En effet, il y a à la fois un comportement hétérogène des adsorbants en termes d'énergie d'adsorption montrant l'existence de plusieurs sites dans la plupart des cas (renforcé par le fait que l'on travaille en général avec des mélanges de phases) et un mécanisme complexe d'hydratation-déhydratation des ions qui s'échangent pour conduire à des effets endothermiques inhabituels pour l'adsorption et dont il est difficile de rendre compte quantitativement. La simulation numérique pourrait être une voie intéressante pour tenter cette quantification.

Finalement la principale difficulté de cette étude a consisté à réaliser des synthèses à partir d'échantillons naturels qui sont des mélanges complexes de phases de structure et composition chimique complexes. Malgré les difficultés rencontrées, cela a permis de déterminer les conditions dans lesquelles ces synthèses étaient reproductibles et de définir des grandes tendances sur les types de produit obtenus en fonction du traitement des précurseurs, de la présence ou non de dioxyde de carbone, de la température et des concentrations en soude. Les produits ainsi obtenus ont montré des performances intéressantes pour l'élimination des polluants sélectionnés.

Références bibliographiques

- Agence de Promotion de l'Industrie et de l'Innovation Tunisie. Tableau de bord de l'industrie tunisienne. *tunisianindustry* (2017).
- 2. Claus Bliefert, Robert Perraud. Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets. (2011).
- 3. Soil Heavy Metals. 19, (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- 4. Hawkes, S. J. What Is a' Heavy Metal'? J Chem Educ 74, 1374 (1997).
- Phipps, D. A. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. in *Effect of heavy metal pollution on plants* 1–54 (Springer, 1981).
- 6. Duffy, S. J. & others. *Environmental chemistry: a global perspective*. (Oxford university press, 2011).
- Nieboer, E. & Richardson, D. H. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* 1, 3–26 (1980).
- 8. JOHN H. DUFFUS. Heavy metals a meaningless term. *Pure Appl. Chem* **74**, 793–807 (2002).
- Boyd, R. S. & Martens, S. N. The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions. *Chemoecology* 8, 1–7 (1998).
- Morris, C. G. Academic Press dictionary of science and technology. (Gulf Professional Publishing, 1992).
- 11. Thornton, I., Ramsey, M. & Atkinson, N. Metals in the global environment: facts and misconceptions. (ICME, 1995).
- 12. Falbe, J., Römpp, H. & Regitz, M. Römpp chemie lexikon. 3, (Thieme, 1996).

- Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H. E. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55, 2221–2243 (1998).
- 14. Martin, D., Vollenweider, P., Buttler, A. & Günthardt-Goerg, M. S. Bioindication of heavy metal contamination in vegetable gardens. *Snow Landsc Res* **80**, 169–180 (2006).
- Hodgson, E., Mailman, R. B., Chambers, J. E. & Dow, R. E. Dictionary of toxicology. (Macmillan Reference London, UK, 1998).
- 16. Scott, J. S. & Smith, P. G. *Dictionary of wastewater and wastewater treatment*. (IWA Publishing, Butterworths, London, 1981).
- 17. Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. (CRC Press, 2011).
- 18. *Revue de la pollution dans l'environnement acquatique africain.* (FAO, 1994).
- Achiba, W. B. *et al.* Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 130, 156–163 (2009).
- Reynolds, E. S. The use of lead citrate at high pH as an electron-opaque stain in electron microscopy. J. Cell Biol. 17, 208 (1963).
- Küpper, H., Lombi, E., Zhao, F.-J. & McGrath, S. P. Cellular compartmentation of cadmium and zinc in relation to other elements in the hyperaccumulator Arabidopsis halleri. *Planta* 212, 75–84 (2000).
- 22. Baker, A. J. M., Mcgrath, S. P., Reeves, R. D. & Smith, J. A. C. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. in (2000).

- Zhao, F.-J., Hamon, R. E., Lombi, E., McLaughlin, M. J. & McGrath, S. P. Characteristics of cadmium uptake in two contrasting ecotypes of the hyperaccumulator Thlaspi caerulescens. *J. Exp. Bot.* 53, 535–543 (2002).
- 24. Sammut, M. Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique-Approche de l'impact toxicologique des poussières. (Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 2007).
- 25. Idlafkih, Z., Meybeck, M., Chiffoleau, J. F., Cossa, D. & Ficht, A. Behavior of particulate matter(Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) in the Seine at the river mouth station in periods of high water(1990-1995). *IAHS Publ.* 45–58 (1997).
- Barhoumi, B. *et al.* Assessment of pollution in the Bizerte lagoon (Tunisia) by the combined use of chemical and biochemical markers in mussels, Mytilus galloprovincialis. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 379–390 (2014).
- Messaoudi, I. *et al.* Association of spinal deformities with heavy metal bioaccumulation in natural populations of grass goby, Zosterisessor ophiocephalus Pallas, 1811 from the Gulf of Gabès (Tunisia). *Environ. Monit. Assess.* 156, 551–560 (2009).
- Organization, W. H. & others. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, vol. 1, Recommendations. (World Health Organization, 2008).
- Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E. & Ince, M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96, 1518–1521 (2005).
- Pourrut, B. Implication du stress oxydatif dans la toxicité du plomb sur une plante modèle,
 Vicia faba. (Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008).

- 31. Sigg, L., Stumm, W. & Behra, P. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* (Masson, 1994).
- Achelhi, K. Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012).
- 33. Nriagu, J. O. The biogeochemistry of lead in the environment. part B: biological effects part
 B: biological effects. (Elsevier / North Holland, 1978).
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J. R., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L. & Guerrero-Coronado, R. M. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 35, 205–211 (1997).
- 35. Kuśmierek, K. The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H2O2 oxidation. *React. Kinet. Mech. Catal.* **119**, 19–34 (2016).
- 36. Igbinosa, E. O. *et al.* Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: the public health perspective. *Sci. World J.* **2013**, (2013).
- Zouari, H., Labat, M. & Sayadi, S. Degradation of 4-chlorophenol by the white rot fungus Phanerochaete chrysosporium in free and immobilized cultures. *Bioresour. Technol.* 84, 145– 150 (2002).
- Hassine, S. B., Hammami, B., Touil, S. & Driss, M. R. Determination of chlorophenols in water samples using solid-phase extraction enrichment procedure and gas chromatography analysis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95, 654–660 (2015).
- McLellan, I., Hursthouse, A., Morrison, C., Varela, A. & Pereira, C. S. Development of a robust chromatographic method for the detection of chlorophenols in cork oak forest soils. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1281–1293 (2014).
- 40. Elghniji, K., Salem, S., Mosbah, M. ben, Elaloui, E. & Moussaoui, Y. Detoxification of 4chlorophenol in TiO2 sunlight system: effect of raw and treated solution on seed germination

and plants growth of various sensitive vegetables. *Toxicol. Environ. Chem.* **96,** 869–879 (2014).

- 41. Shigeoka, T., Sato, Y., Takeda, Y., Yoshida, K. & Yamauchi, F. Acute toxicity of chlorophenols to green algae, Selenastrum capricornutum and Chlorella vulgaris, and quantitative structure-activity relationships. *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 847–854 (1988).
- 42. Manceau, A., Marcus, M. A. & Tamura, N. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Rev. Mineral. Geochem.* **49**, 341–428 (2002).
- 43. Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. & Matejka, G. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Rev. Sci. Eau* 7, 343 (1994).
- 44. Ringbom, A. Les complexes en chimie analytique. (1967).
- 45. Park, J. H. *et al.* Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* **185**, 549–574 (2011).
- 46. Giles, C. H., Smith, D. & Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 755–765 (1974).
- 47. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.* (Academic press, 2013).
- 48. Limousin, G. *et al.* Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* **22**, 249–275 (2007).
- 49. Denoyel, R. Etude thermodynamique de l'adsorption de molécules tensioactives à l'interface oxyde minéral/solution aqueuse. (1987).

- 50. Denoyel, R., Rouquerol, F. & Rouquerol, J. Thermodynamics of adsorption from solution: experimental and formal assessment of the enthalpies of displacement. *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 375–384 (1990).
- Lyklema, J. Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids. 5, (Academic press, 2005).
- Jamil, T. S., Ibrahim, H. S., Abd El-Maksoud, I. H. & El-Wakeel, S. T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. *Desalination* 258, 34–40 (2010).
- 53. Sen Gupta, S. & Bhattacharyya, K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6698 (2012).
- Andini, S., Cioffi, R., Montagnaro, F., Pisciotta, F. & Santoro, L. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Appl. Clay Sci.* 31, 126–133 (2006).
- 55. Ahmaruzzaman, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.* **166**, 36–59 (2011).
- Jiang, M., Jin, X., Lu, X.-Q. & Chen, Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33–39 (2010).
- Zhang, L., Zhang, B., Wu, T., Sun, D. & Li, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 484, 118–129 (2015).
- Fan, H.-T., Zhao, C.-Y., Liu, S. & Shen, H. Adsorption Characteristics of Chlorophenols from Aqueous Solution onto Graphene. J. Chem. Eng. Data 62, 1099–1105 (2017).
- 59. Hameed, B. H., Chin, L. H. & Rengaraj, S. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination* **225**, 185–198 (2008).
- 60. Bilgili, M. S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* **137**, 157–164 (2006).
- 61. Ltaief, O. O., Siffert, S., Fourmentin, S. & Benzina, M. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chim.* **18**, 1123–1133 (2015).
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. & Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619– 1627 (2003).
- 63. Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. & Matejka, G. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Rev. Sci. Eau* 7, 343 (1994).
- 64. Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. & Soylak, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 149, 283–291 (2007).
- Borhade, A. V., Kshirsagar, T. A., Dholi, A. G. & Agashe, J. A. Removal of Heavy Metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ From Aqueous Solutions Using Synthesized Azide Cancrinite, Na 8 [AlSiO₄]₆ (N₃)_{2.4} (H₂O)_{4.6}. *J. Chem. Eng. Data* **60**, 586–593 (2015).
- 66. Gailhanou, H., Olives Baños, J., Rogez, J. & Université Paul Cézanne (Aix-Marseille). Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. (Atelier national de reproduction des thèses, 2008).
- 67. Caner, L. Phyllosilicates des sols: de l'identification à la quantification. (Université de Poitiers, 2011).
- 68. tatiana Diatta, M. & others. Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion. (Limoges, 2016).

- 69. Jozja, N. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation 'multi-échelle' d'une bentonite magnésienne. (Université d'Orléans, 2003).
- 70. Borchardt, G. Smectites. Miner. Soil Environ. 675–727 (1989).
- 71. Emmna Errais. réactivité de surface d'argiles naturelles, études de l'adsorption de colorants anioniques. (2011).
- Garcia-Diaz, E. Réactivité pouzzolanique des métakaolinites: corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites. (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995).
- 73. de Geus, D. Structural biology of induced conformational changes. (Universiteit Leiden, 2003).
- Douillard, J.-M., Salles, F., Henry, M., Malandrini, H. & Clauss, F. Surface energy of talc and chlorite: Comparison between electronegativity calculation and immersion results. *J. Colloid Interface Sci.* 305, 352–360 (2007).
- Luckham, P. F. & Rossi, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43–92 (1999).
- 76. Wakim, J. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. (École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005).
- 77. Ennajih, H. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits. (2014).
- 78. Fripiat, J. J., SERVAIS, A. t & Leonard, A. ETUDE DE LADSORPTION DES AMINES PAR LES MONTMORILLONITES. 3. LA NATURE DE LA LIAISON AMINE-MONTMORILLONITE. Bull. Soc. Chim. Fr. 635 (1962).
- 79. Maghear, A. *et al.* Tetrabutylammonium-modified clay film electrodes: Characterization and application to the detection of metal ions. *Talanta* **125**, 36–44 (2014).

- Brindley, G. W. & Ray, S. COMPLEXES OF CA-MONTMORILLONITE WITH PRIMARY MONOHYDRIC ALCOHOLS (CLAY-ORGANIC STUDIES-8). *Am. Mineral.* 49, 106 (1964).
- Milutinović-Nikolić, A. *et al.* Synthesis, Characterization and Adsorptive Properties of Organobentonites. *Acta Phys. Pol. A* 117, (2010).
- 82. Plachá, D. *et al.* The influence of pH on organovermiculite structure stability. *Appl. Clay Sci.*93–94, 17–22 (2014).
- He, H. *et al.* Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Appl. Clay Sci.* 100, 22–28 (2014).
- 84. FAU: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU.
- 85. MIGNARD, S. et al. MVE MFOUMOU Charly.
- IZA Structure Commission. Available at: http://www.iza-structure.org/. (Accessed: 20th April 2017)
- 87. CAN: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CAN.
- 88. ANA: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=ANA.
- 89. *BEA: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA.
- 90. MOR: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MOR.
- 91. MFI: Framework Type. Available at: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI.

183

- 92. Cisneros, V., Ocanto, F. & Linares, C. F. Ca2+, Mg2+ OR Fe2+ ion-exchanged cancrinitetype zeolites as possible hypoglycemiant agents. *Rev. Latinoam. Quím.* **39**, 55–61 (2011).
- 93. Hadi Abdullah, A., Najihah Zulkefli, N., Shah Abd Aziz, A. & Mat, R. Synthesis of Zeolite Na-A from Local Kaolin for Bioethanol Purification. *Indian J. Sci. Technol.* **9**, (2016).
- Anderson, P. A. Ionic clusters in zeolites. in *Post-Synthesis Modification I* 307–338 (Springer, 2002).
- Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H. & Czímerová, A. Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na–X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Int. J. Miner. Process.* 82, 57–68 (2007).
- 96. Jeffroy, M. Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques: Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales. (Université Paris Sud-Paris XI, 2010).
- 97. MIGNARD, S. et al. MVE MFOUMOU Charly.
- 98. SUPERIEURE, D. D. L. N. Zalfa NOUR. (Université Montpellier 2, 2011).
- 99. Miyake, M., Akachi, T. & Matsuda, M. Preparation, structure and photocatalytic properties of cancrinite encapsulating lead and sulfide ions. *J. Mater. Chem.* **15**, 791 (2005).
- 100. Ehsani Tilami, S. & Naser Azizi, S. Methionine templated analcime for enhancing heavy metal adsorption. *ScienceAsia* **43**, 42 (2017).
- 101. Wang, Y. Adsorption of Analcime and ZSM-5 on Metals. (2012).
- 102. Shamspur, T. & Mostafavi, A. Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amount of cobalt (II) after preconcentration using modified analcime zeolite loaded with bis (2-hydroxy-1-naphthaldimine) N-diethylene-triamine. J. AOAC Int. 92, 1203–1207 (2009).
- 103. Parvulescu, A. N. *et al.* Chemical Imaging of Catalyst Deactivation during the Conversion of Renewables at the Single Particle Level: Etherification of Biomass-Based Polyols with Alkenes over H-Beta Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10429–10439 (2010).

- 104. Shan, W. Electrophoretic deposition of nanosized zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* 69, 35– 42 (2004).
- 105. Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y. & Díaz, I. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Appl. Clay Sci.* **132–133**, 485–490 (2016).
- 106. Hasan, F., Singh, R., Li, G., Zhao, D. & Webley, P. A. Direct synthesis of hierarchical LTA zeolite via a low crystallization and growth rate technique in presence of cetyltrimethylammonium bromide. *J. Colloid Interface Sci.* 382, 1–12 (2012).
- 107. Garshasbi, V., Jahangiri, M. & Anbia, M. Equilibrium CO2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 225–233 (2017).
- 108. Luo, J., Zhang, H. & Yang, J. Hydrothermal Synthesis of Sodalite on Alkali-Activated Coal Fly Ash for Removal of Lead Ions. *Procedia Environ. Sci.* 31, 605–614 (2016).
- 109. Mintova, S., Olson, N. H., Valtchev, V. & Bein, T. Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature. *Science* **283**, 958–960 (1999).
- 110. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, 1–78 (2005).
- 111. The Reconstruction of Natural Zeolites: A New Approach to Announce Old ... Habbib Ghobarkar, Oliver Schäf, Yvan Massiani, Philippe Knauth - Google Livres. Available at: https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=lang_en&id=L3ZHBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP8 &ots=jOsc7EVghp&sig=ITVKKr0dbNWTln1Pq7p78GzXQKs#v=onepage&q&f=false. (Accessed: 24th April 2017)
- 112. Pope, C. G. Nucleation and growth theory in zeolite synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 21, 333–336 (1998).

- 113. Tsapatsis, M., Vlachos, D. G. & Rowell, R. L. Acquisition of Light Scattering and Electrophoresis Equipment for Studies on Nanasol Synthesis and Processing for Device Fabrication. (DTIC Document, 1997).
- 114. O'Brien, S. *et al.* Time-Resolved in Situ X-ray Powder Diffraction Study of the Formation of Mesoporous Silicates. *Chem. Mater.* **11**, 1822–1832 (1999).
- 115. Francis, R. J. & O'Hare, D. The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3133–3148 (1998).
- 116. Ciric, J. Kinetics of zeolite A crystallization. J. Colloid Interface Sci. 28, 315–324 (1968).
- 117. Hamilton, K. E., Coker, E. N., Sacco, A., Dixon, A. G. & Thompson, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. *Zeolites* 13, 645–653 (1993).
- 118. Asawaworarit, P., Chollacoop, N., Viriya-Empikul, N. & Eiad-Ua, A. Effect of Alkaline Activation on Low Grade Natural Kaolin for Synthesis of Zeolite A. *Mater. Sci. Forum* 872, 206–210 (2016).
- 119. Ajayi, O. A., Adefila, S. S. & Ityokumbul, M. T. Monitoring zeolite NaY formation from potassium-rich Nigerian kaolinite clay. *Ain Shams Eng. J.* (2017). doi:10.1016/j.asej.2016.10.008
- 120. Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. Zeolites 1, 130–140 (1981).
- 121. Guth, J. L. *et al.* Zeolite Synthesis in the Presence of Fluoride Ions: A Comparison with Conventional Synthesis Methods. in *Zeolite Synthesis* (eds. Occelli, M. L. & Robson, H. E.)
 398, 176–195 (American Chemical Society, 1989).
- 122. Morris, R. E. & Weigel, S. J. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents. *Chem. Soc. Rev.* 26, 309–317 (1997).
- 123. Caullet, P., Paillaud, J.-L., Simon-Masseron, A., Soulard, M. & Patarin, J. The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials. *Comptes Rendus Chim.* **8**, 245–266 (2005).

- 124. Gabelica, Z. & Guth, J.-L. A Silicogermanate with a Si: Ge Ratio≥ 2—an MFI Zeolite of Novel Composition. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28, 81–83 (1989).
- 125. Chezeau, J. M., Delmotte, L., Guth, J. L. & Gabelica, Z. Influence of synthesis conditions and postsynthesis treatments on the nature and quantity of structural defects in highly siliceous MFI zeolites: A high-resolution solid-state 29Si nmr study. *Zeolites* **11**, 598–606 (1991).
- 126. Patarin, J., Soulard, M., Kessler, H., Guth, J.-L. & Baron, J. Characterization of siliceous MFI-type zeolites containing tetra-, tri-, and dipropylammonium fluoride species. *Zeolites* 9, 397–404 (1989).
- 127. Lok, B. M., Cannan, T. & Messina, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites* **3**, 282–291 (1983).
- 128. Freyhardt, C. C. *et al.* VPI-8: a high-silica molecular sieve with a novel 'pinwheel' building unit and its implications for the synthesis of extra-large pore molecular sieves. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7299–7310 (1996).
- 129. Brevet US3306922 Molecular sieve adsorbents Google Brevets. Available at: https://www.google.com/patents/US3306922. (Accessed: 20th April 2017)
- 130. Gilson, J. P. Organic and inorganic agents in the synthesis of molecular sieves. Zeolite Microporous Solids Synth. Struct. React. Kluwer Acad. Neth. 19, (1992).
- 131. Ding, L., Zheng, Y., Zhang, Z., Ring, Z. & Chen, J. Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations. *Microporous Mater.* 94, 1–8 (2006).
- 132. Camblor, M. A., Mifsud, A. & Pérez-Pariente, J. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta. *Zeolites* 11, 792–797 (1991).

- 133. Shan, Z. *et al.* Optimization of the preparation of binderless ZSM-5 coatings on stainless steel monoliths by in situ hydrothermal synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 34, 81–91 (2000).
- 134. Takewaki, T., Beck, L. W. & Davis, M. E. Synthesis of CIT-6, a zincosilicate with the* BEA topology. *Top. Catal.* **9**, 35–42 (1999).
- 135. Hong, S. *et al.* Synthesis of microporous gallosilicates with the CGS topology. J. Mater. Chem. 9, 2287–2289 (1999).
- 136. Gross, M., Soulard, M., Caullet, P., Patarin, J. & Saude, I. Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. *Microporous Mesoporous Mater.* **104**, 67–76 (2007).
- 137. Garcia, G., Cardenas, E., Cabrera, S., Hedlund, J. & Mouzon, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous Mesoporous Mater.* 219, 29–37 (2016).
- 138. Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N. & Srasra, E. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 52, 209–218 (2011).
- 139. Rios, C., Williams, C. & Fullen, M. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* **42**, 446–454 (2009).
- 140. Król, M., Mozgawa, W., Morawska, J. & Pichór, W. Spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized zeolites from expanded perlite. *Microporous Mesoporous Mater*. 196, 216–222 (2014).
- 141. Ma, Y. *et al.* Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin.*Adv. Powder Technol.* 25, 495–499 (2014).
- 142. Kongnoo, A., Tontisirin, S., Worathanakul, P. & Phalakornkule, C. Surface characteristics and CO2 adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash. *Fuel* **193**, 385–394 (2017).

- 143. Ma, H., Yao, Q., Fu, Y., Ma, C. & Dong, X. Synthesis of Zeolite of Type A from Bentonite by Alkali Fusion Activation Using Na ₂ CO ₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 454–458 (2010).
- 144. Belviso, C. *et al.* Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. *Microporous Mesoporous Mater.* 212, 35–47 (2015).
- 145. Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A. & Fiore, S. A and X-type zeolites synthesised from kaolinite at low temperature. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 162–168 (2013).
- 146. Ltaief, O. O., Siffert, S., Poupin, C., Fourmentin, S. & Benzina, M. Optimal Synthesis of Faujasite-Type Zeolites with a Hierarchical Porosity from Natural Clay: Synthesis of Faujasite-Type Zeolites. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 4658–4665 (2015).
- 147. Chen, L., Wang, Y.-W., He, M.-Y., Chen, Q. & Zhang, Z.-H. Facile synthesis of 5A zeolite from attapulgite clay for adsorption of n-paraffins. *Adsorption* **22**, 309–314 (2016).
- 148. Fardjaoui, N.-E.-H., El Berrichi, F. Z. & Ayari, F. Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes. *Microporous Mesoporous Mater.* 243, 91–101 (2017).
- 149. Rybicka, E. H., Calmano, W. & Breeger, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Appl. Clay Sci.* **9**, 369–381 (1995).
- 150. Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. & Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. J. Colloid Interface Sci. 299, 537– 546 (2006).
- 151. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. & Mentasti, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.* **38**, 227–236 (2008).
- 152. Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R. & Flores-Cano, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chem. Eng. J.* **225**, 535–546 (2013).

- 153. Sarı, A., Tuzen, M., Cıtak, D. & Soylak, M. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **148**, 387–394 (2007).
- 154. Sen Gupta, S. & Bhattacharyya, K. G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids. *RSC Adv* **4**, 28537–28586 (2014).
- Celis, R., HermosÍn, M. C. & Cornejo, J. Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4593–4599 (2000).
- 156. Lagadic, I. L., Mitchell, M. K. & Payne, B. D. Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions by a Thiol-Functionalized Magnesium Phyllosilicate Clay. *Environ. Sci. Technol.* 35, 984–990 (2001).
- 157. Liu, Y. *et al.* Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5. *J. Hazard. Mater.* **137**, 1149–1155 (2006).
- 158. Bhattacharyya, K. G. & Gupta, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114–131 (2008).
- 159. Anirudhan, T. S., Bringle, C. D. & Radhakrishnan, P. G. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* **200–202**, 149–157 (2012).
- 160. Gupta, S. S. & Bhattacharyya, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Appl. Clay Sci.* **30**, 199–208 (2005).
- 161. Gupta, S. & Bhattacharyya, K. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. J. Hazard. Mater. 128, 247–257 (2006).
- 162. Ayari, F., Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 185, 391–397 (2005).

- 163. Álvarez-Ayuso, E. & Garćia-Sánchez, A. Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Natural and Na-exchanged Bentonites. *Clays Clay Miner.* 51, 475–480 (2003).
- 164. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. & Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619– 1627 (2003).
- 165. Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E. & Ince, M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96, 1518–1521 (2005).
- 166. Sharififard, H., Nabavinia, M. & Soleimani, M. Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bisolute dilute solution. (2017).
- 167. Van Thuan, T., Quynh, B. T. P., Nguyen, T. D., Ho, V. T. T. & Bach, L. G. Response surface methodology approach for optimization of Cu 2+, Ni 2+ and Pb 2+ adsorption using KOHactivated carbon from banana peel. *Surf. Interfaces* 6, 209–217 (2017).
- Hernández-Montoya, V., Pérez-Cruz, M. A., Mendoza-Castillo, D. I., Moreno-Virgen, M. R. & Bonilla-Petriciolet, A. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *J. Environ. Manage.* 116, 213–221 (2013).
- 169. Kong, X. *et al.* Evaluation of zeolite-supported microscale zero-valent iron as a potential adsorbent for Cd2+ and Pb2+ removal in permeable reactive barriers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 13837–13844 (2017).
- 170. Elwakeel, K. Z., El-Bindary, A. A. & Kouta, E. Y. Retention of copper, cadmium and lead from water by Na-Y-Zeolite confined in methyl methacrylate shell. *J. Environ. Chem. Eng.* (2017). doi:10.1016/j.jece.2017.06.049

- 171. Apiratikul, R. & Pavasant, P. Sorption of Cu2+, Cd2+, and Pb2+ using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Eng. J.* **144**, 245–258 (2008).
- 172. Rawajfih, Z. & Nsour, N. Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 39–49 (2006).
- 173. Ding, H., Li, X., Wang, J., Zhang, X. & Chen, C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes. *J. Environ. Sci.* 43, 187–198 (2016).
- 174. Wang, S., Tzou, Y., Lu, Y. & Sheng, G. Removal of 3-chlorophenol from water using ricestraw-based carbon. *J. Hazard. Mater.* **147**, 313–318 (2007).
- 175. Calace, N., Nardi, E., Petronio, B. M. & Pietroletti, M. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environ. Pollut.* **118**, 315–319 (2002).
- 176. Olphen, H. V. & Van Olphen, H. An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists. (1963).
- 177. Ayari, F., Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* **185**, 391–397 (2005).
- 178. Moore, D. M. & Reynolds, R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 378, (Oxford university press Oxford, 1989).
- 179. The Modelization Method in the Determination of the Structural Characteristics of Some Layer Silicates: Internal Structure of the Layers, Nature and Distribution of the Stacking Faults Springer. Available at: http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-74802-8_8. (Accessed: 16th February 2017)
- 180. Bihannic, I., Tchoubar, D., Lyonnard, S., Besson, G. & Thomas, F. X-Ray Scattering Investigation of Swelling Clay Fabric. J. Colloid Interface Sci. 240, 211–218 (2001).

- Goldstein, J. I. *et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (Springer US, 2003).
- 182. Eyraud, C. & Rochas, P. Thermogravimetry and silk conditioning in lyons. A little known story (1833–1974). *Thermochim. Acta* 152, 1–7 (1989).
- 183. Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R. & Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Tech. Ing. Anal. Caractér.* 2, p1050–1 (2003).
- 184. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. & Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
- 185. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, (2015).
- 186. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319 (1938).
- 187. Calvet, E. & Prat, H. Récents progrès en microcalorimétrie: par E. Calvet,... H. Prat,...(Dunod, 1958).
- 188. BOULHOUT, M. Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework(MOF). (2012).
- 189. EL Messabeb-Ouali, A., Benna-Zayani, M., Kbir-Ariguib, N. & Trabelsi-Ayadi, M. Physicochemical characterization of organophilic clay. *Phys. Procedia* **2**, 1031–1037 (2009).
- 190. Ayari, F., Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* **185**, 391–397 (2005).
- 191. Ayari, F., Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* **185**, 391–397 (2005).
- 192. Buhl, J.-C. *et al.* Synthesis, X-ray diffraction and MAS NMR characteristics of nitrate cancrinite Na 7.6 [AlSiO 4] 6 (NO 3) 1.6 (H 2 O) 2. *J. Alloys Compd.* **305**, 93–102 (2000).

- 193. S, C., S, H. & M, R. [Clay mineralogy. 1. Structure and physico-chemical properties [clay definition, clay mineral structure, study of clay using diffusion, interference, emission and absorption spectroscopy structure, thermal methods, chemical study]]. [French]. Actual. Sci. Agron. Fr. No 8 (1982).
- 194. El Messabeb-Ouali, A., Benna-Zayani, M., Ayadi-Trabelsi, M. & Sauvé, S. Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide–Modified Smectite. *Int. J. Chem.* 5, (2013).
- 195. Lee, S. Y. & Kim, S. J. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Appl. Clay Sci.* 22, 55–63 (2002).
- 196. Garshasbi, V., Jahangiri, M. & Anbia, M. Equilibrium CO2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 225–233 (2017).
- 197. Li, Z. *et al.* Preparation of granular X-type zeolite/activated carbon composite from elutrilithe by adding pitch and solid SiO2. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 1003–1008 (2014).
- 198. Ltaief, O. O., Siffert, S., Poupin, C., Fourmentin, S. & Benzina, M. Optimal Synthesis of Faujasite-Type Zeolites with a Hierarchical Porosity from Natural Clay: Synthesis of Faujasite-Type Zeolites. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 4658–4665 (2015).
- 199. Garshasbi, V., Jahangiri, M. & Anbia, M. Equilibrium CO2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 225–233 (2017).
- 200. Mańko, M. *et al.* Synthesis of binderless zeolite aggregates (SOD, LTA, FAU) beads of 10,
 70μm and 1mm by direct pseudomorphic transformation. *Microporous Mesoporous Mater*.
 176, 145–154 (2013).
- 201. Kriaa, A., Ben Saad, K. & Hamzaoui, A. H. Synthesis and characterization of cancrinite-type zeolite, and its ionic conductivity study by AC impedance analysis. *Russ. J. Phys. Chem. A* 86, 2024–2032 (2012).

- 202. Lin, D.-C., Xu, X.-W., Zuo, F. & Long, Y.-C. Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.* **70**, 63–70 (2004).
- 203. Grader, C. & Buhl, J.-C. The intermediate phase between sodalite and cancrinite: Synthesis of nano-crystals in the presence of Na2CO3/TEA and its thermal- and hydrothermal stability. *Microporous Mesoporous Mater.* **171**, 110–117 (2013).
- 204. Shao, H. & Pinnavaia, T. J. Synthesis and properties of nanoparticle forms saponite clay, cancrinite zeolite and phase mixtures thereof. *Microporous Mesoporous Mater.* **133**, 10–17 (2010).
- 205. Liu, Q., Xu, H. & Navrotsky, A. Nitrate cancrinite: Synthesis, characterization, and determination of the enthalpy of formation. *Microporous Mesoporous Mater.* **87**, 146–152 (2005).
- 206. Ma, X., Yang, J., Ma, H., Liu, C. & Zhang, P. Synthesis and characterization of analcime using quartz syenite powder by alkali-hydrothermal treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* 201, 134–140 (2015).
- 207. Ge, Y., Tang, Q., Cui, X., He, Y. & Zhang, J. Preparation of large-sized analcime single crystals using the Geopolymer-Gels-Conversion (GGC) method. *Mater. Lett.* 135, 15–18 (2014).
- 208. Rodriguez, C. P., McCloy, J. S., Schweiger, M. J., Crum, J. V. & Winschell, A. E. Optical basicity and nepheline crystallization in high alumina glasses. (Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2011).
- 209. Chen, H. & Wang, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *J. Colloid Interface Sci.* **307**, 309–316 (2007).

- 210. Hui, K. S., Chao, C. Y. H. & Kot, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* **127**, 89–101 (2005).
- 211. Qiu, W. & Zheng, Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chem. Eng. J.* **145**, 483–488 (2009).
- 212. Ansari, M., Raisi, A., Aroujalian, A., Dabir, B. & Irani, M. Synthesis of Nano-NaX Zeolite by Microwave Heating Method for Removal of Lead, Copper, and Cobalt Ions from Aqueous Solution. *J. Environ. Eng.* **141**, 4014088 (2015).
- 213. Borhade, A. V., Kshirsagar, T. A., Dholi, A. G. & Agashe, J. A. Removal of Heavy Metals Cd2+, Pb2+, and Ni2+ From Aqueous Solutions Using Synthesized Azide Cancrinite, Na8[AlSiO4]6(N3)2.4(H2O)4.6. J. Chem. Eng. Data 60, 586–593 (2015).
- 214. Mihajlović, M. T. *et al.* Kinetics, thermodynamics, and structural investigations on the removal of Pb2+, Cd2+, and Zn2+ from multicomponent solutions onto natural and Fe(III)-modified zeolites. *Clean Technol. Environ. Policy* **17**, 407–419 (2015).
- 215. Chunfeng, W., Jiansheng, L. I., Xia, S. U. N., Lianjun, W. & Xiuyun, S. U. N. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *J. Environ. Sci.* 21, 127–136 (2009).
- 216. Kabwadza-Corner, P., Johan, E. & Matsue, N. pH Dependence of Lead Adsorption on Zeolites. J. Environ. Prot. 6, 45–53 (2015).
- 217. Murugesan, A. *et al.* Modelling of lead(II) ion adsorption onto poly(thiourea imine) functionalized chelating resin using response surface methodology (RSM). *J. Water Process Eng.* **3**, 132–143 (2014).
- 218. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403 (1918).

- 219. Basta, N. T. & Tabatabai, M. A. EFFECT OF CROPPING SYSTEMS ON ADSORPTION OF METALS BY SOILS: II. EFFECT OF pH. *Soil Sci.* **153**, 195–204 (1992).
- 220. Nardin, G., Randaccio, L. & Zangrando, E. Lead clustering in a zeolite X. Zeolites 15, 684–688 (1995).
- 221. Shibata, W. & Seff, K. Pb 2 exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6, and 7. *Zeolites* **19**, 87–89 (1997).
- 222. Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L. & Zangrando, E. Crystal structures of the hydrated and partially dehydrated forms of Cd瑕 X exchanged zeolites. *Zeolites* **6**, 439–444 (1986).
- 223. Hanna, K. *et al.* Sorption of Hydrophobic Molecules by Organic/Inorganic Mesostructures. *J. Colloid Interface Sci.* 252, 276–283 (2002).
- 224. Yang, S., Gao, M. & Luo, Z. Adsorption of 2-Naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers. *Chem. Eng. J.* **256**, 39–50 (2014).
- 225. Vane, L. M. & Zang, G. M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. *J. Hazard. Mater.* 55, 1–22 (1997).

Annexes

NaOH/HC=1							
Four	6F(TC=360°C)		4D(TC=280°C)	5E(TC=160°	C)	8H(TC=250°C)	
Gradient de	TB:85-140°C	TB	: 105-170°C	TB : 60-90°C		TB : 80-120°C	
température	B :140-215°C	B :1	70-230°C	B :90-130°C			
	M:215-265°C	M:2	30-275°C	M:130-150°C			
	H :265-295°C	H :2	275-295°C	H :150-160°C			
Zéolithes	TB : GIS: 69.4%	TB:	GIS: 69.2%	TB : CAN:62.9%		TB : nepheline:34%	
obtenues	FAU: 16.1%	SOI	D: 16.4%	ANA: 30.8%		GIS:37.4%	
	Oz: 6.7%	Ferierite 9.3%		Q _Z : 6.3%		FAU:16.3%	
		Qz:5%		B : CAN:68.4%		CHA:8.5%	
	B : GIS: 43.1%	B : A	ANA:66.3%	ANA: 26.2%		Qz: 3.8%	
	ANA: 50.1% CAN:20.7%	CA	N: 21.7%	Qz: 5.4%			
		SO	D:12%	M:CAN:71.2%			
	M : GIS: 56%	M : .	ANA:57.4%	ANA: 23.9%			
	CAN:24.6% ANA:19.5%	CA	N:32.2%	Qz: 4.9%			
	11(11.1).5/0	SO	D:10.4%	H : ANA: 69.3%			
		H: A	ANA:69.2%	CAN:30.7%			
	H: GIS: 54.2%	CA	N:23.3%				
	ANA:20.2%	SOI	D:7.5%				
			NaOH/HC= 1				
Four	6F(TC=200°C) 4D(TC=		4D(TC=160°C)	4D(1C=280		C=280°C)	
Gradients de	TB :55-85°C	B :55-85°C TB : 70-		TB:105-		5-170°C	
température	B: 85-120 B: 100-14 M :120°C-145°C M: 140-16 H :145-160°C H:160-170		B: 100-140	B:170		-230	
			M: 140-160	M: 140-160 M: 230 H:160-170 H: 275)-275	
			H:160-170			5-295	
Zéolithes	TB : SOD: 51.3%		TB : nepheline:70.8%	.% TB : A		NA: 6.1%	
obtenues	CHA:38.1%		Qz: 17.5%		GIS:48.1%		
	Qz: 10.7%		GIS:11.7% B: GIS:42%		SC	DD:45.8%	
	B : GIS:50%				B : ANA: 61.4%		
	SOD:33.5%		nepheline:37.6%	heline:37.6% CAN		N:23.9%	
	CHA:13%	CHA:10.9%		SO		OD:14.7%	
	Qz:3.5%	SOD: 5.2%			M : ANA:43%		
	M : ANA:55.7%	Qz:4.4%		CAN		N:43.1%	
	GIS: 38.1%	M : GIS: 39.4%		SOI		3.9%	
	CAN:6.2%	Nepheline:29.4%		H		I : ANA: 69.4%	
	H : ANA:87.7%	7.7% ANA: 23.6%		CA		N:23.1%	
	CAN:12.3% CAN:7.5%		CAN:7.5%		SOI	D:7.5%	
			H : ANA:36.4%				
			Nepheline:34%				
			CAN:29.5%				

Tableau.I. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC : 1

NaOH/HC= 0.66						
Four	2B (150°C)	2B (TC:150°C)	1A (TC:245°C)	3C (TC°:150°C)		
Gradient de	TB :85-105,	B :105-130,	TB 105-125	B :95-125		
température	B :105-130					
	M :130-155					
	H :155-166					
Zéolithes	TB : Nepheline : 100%	Nepheline: 85.7%	ANA : 94.5%	Qz: 54%		
obtenues	B : FAU:60.4%	Qz: 14.3%	Offretite: 5.5%	GIS: 27.3%		
	Nepheline: 25.5%	Fuite de pression	Fuite de pression	CHA: 7.1%		
	Qz :14.4%			SOD: 7.6%		
	M : FAU:30%			FAU: 4.1%		
	GIS: 45.2%					
	Nepheline: 15.8%					
	Qz: 9.%					
	H : GIS : 48.1%					
	FAU :15.3%					
	SOD: 14.5%					
	Nepheline: 14.1%					
	Qz :8%					

Tableau.II. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapports NaOH/HC :0.66

Tableau.III. Résultats des synthèses durant 21 jours, avec des rapportNaOH/HC : 4

NaOH/HC=4					
Four	3C (TC :270°C)	3C (TC :270°C)	5E (TC :290°C)	5E (TC :290°C)	
Température	TB :100-160°C	TB :100-160°C	TB:95-165	TB:95-165	
	B : 160-225°C	B : 160-225°C	B:165-225	B:165-225	
	M : 225-275°C	M : 225-275°C	M: 225-270	M: 225-270	
	H :275-305°C	H :275-305°C	H: 270-295	H: 270-295	
Zéolithes	TB : 100% CAN	TB: termonatrite: 88.3%	TB :Thermonatrite: 57.7%	TB :100% CAN	
obtenues	B :100% CAN	CAN: 11.7%	CAN:42.3%	B :100% CAN	
	M :100%CAN	B,M,H :100% CAN	B, M, H :100%CAN	M :100%CAN	
	H :100%CAN			H :100%CAN	

	NaOH/HC=0.33 (4jours)		NaOH/HC=0.33 (28jours)	
Four	8H(TC :100°C)	1A(TC :120°)	8H(TC :100°C)	9I(TC :135°)
	TB: 40°C -60°C	TB: 40°C -60°C	TB: 40°C -60°C	TB:40°C-60°C
	B: 60°C-85°C	B: 60°C-85°C	B: 60°C-85°C	B: 60°C-85°C
	M: 85°C-100°C	M: 85°C-100°C	M: 85°C-100°C	
	H: 100°C-1 35°C	H: 100°C-135°C	H: 100°C-1 35°C	
Zéolithes	TB : Néphéline:71.5%,	TB: Néphéline:69.3%	TB:Néphéline:53.3%,	TB: Néphéline : 59.2%
Obtenues	Qz :28.5%	Qz:30.7%,	Qz:46.7%	Qz: 40.8 %
	B:Néphéline:62.4%,	B: Néphéline:54.9%	B : Néphéline:67.2%,	B : Néphéline : 69.5 %
	Qz: 37.6%	Qz:45.1%,	Qz: 32.8%	Qz: 30.5%
	M: Néphéline:69.9%	M:Néphéline: 72.1%	M : NAT :52.7 %	
	Qz:30.1%,	Qz:27.9%,	Néphéline :35.1%,	
	H: Néphéline:75.6%	H:Néphéline:69.5%,	CHA :5.8%,	
	Qz:24.4%,	Qz:30.5%	Qz: 6.3 %	
			H: Néphéline:40%,	
			Qz: 30 %	
			NAT :25 %	
			CHA :5%,	

Tableau.IV. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :0.33

Tableau.V. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :0.66

	NaOH/HC=0.66 (4jours)		NaOH/HC=0.66 (28jours)		
Four	6F (TC :145°C) (09/02/2017)	7G (TC :120°) (09/02/2017)	6F(TC :145°C)	7G (TC :120°) (09/01/2017)	
	TB: 40°C -60°C	TB: 40°C -60°C	(09/01/2017)	TB: 40°C -60°C	
	B: 60°C-85°C	B: 60°C-85°C	M : 85°C-100°C	B: 60°C-85°C	
	M : 85°C-100°C	M: 85°C-100°C	H : 100°C-115°C	M: 85°C-100°C	
	H : 100°C-115°C			H : 100°C-135°C	
Zéolithes	TB : Néphéline :79.3%,	TB : Néphéline :67.9%	M:Néphéline:60.9%,	TB : Néphéline :56.7%,	
Obtenues	Qz :20.7%	Qz :32.1%	GIS:13.8%	GIS :4.1. %,	
	B : Néphéline :78.7%,	B : Néphéline :72%,	Qz:25.3%	Qz: 37.1%	
	Qz :21.3%	Qz :28%	H :ANA:23.4%,	B : Néphéline :59.3%,	
	M : Néphéline :72.4%,	M : Néphéline 62%	Néphéline: 33.1%	GIS:13.7%,	
	Qz :27.6%	Qz :38%	Natrolite :17.8%,	Qz:27%	
	H : Néphéline :65.8%,		CHA :13.6%	M :ANA:40.%,	
	Qz :34.2%		Qz :6.7%,	Néphéline:33.3%	
			GIS :7.3%	CHA:12.8%,	
				Natrolite:9.4%	
				Qz:4.8%,	
				H: ANA:49.8%,	
				Natrolite :29.4%,	
				Néphéline :17.4%	
				Hercynite :3.5%	

NaOH/HC=1					
_	4 jours		5 jours		
Four	5E (TC :135°C)	2B (TC:125°C)	5E (TC :135°C)	2B (TC:125°C)	
Gradient de	TB: 60°C -85°C	TB: 50°C -80°C	TB: 60°C -85°C	TB: 50°C -80°C	
température	B: 85°C-115°C	B: 80°C-110°C	B: 85°C-115°C	B: 80°C-110°C	
	M: 115°C-145°C	M: 110°C-125°C	M: 115°C-145°C	M:110°C-125°C	
	H: 145°C-150°C	H: 125°C-135°C	H: 145°C-150°C	H: 125°C-135°C	
Zéolithes	TB : Qz: 100%	TB :Qz:100%	TB : FAU:63%	Qz :100%	
obtenues	B :FAU:25.3%	B :Qz:100%	Qz: 37%	(fuite de pression)	
	Qz:74.7%	M :GIS:63.3%	B: FAU:51.6%		
	M : Qz:38.8%	Qz:20.1%	Qz:24.4%		
	FAU:26.3%	FAU:16.6%	CHA:15.6%		
	GIS:19.6%	H : Qz: 52.1%	GIS:8.3%		
	CHA:15.2%	GIS:42.3%	M : GIS:29.4%		
	H: Qz:78.8%	FAU:5.6%	FAU:22.8%		
	GIS:21.2%		Natrolite: 26.3%		
			CHA:10.2%		
			Qz:11.4%		
			H: CHA:28%		
			Natrolite: 25%		
			FAU:18%		
			GIS:20.3%		
			Qz:8.7%		

Tableau.VI. Résultats des synthèses sans CO₂ avec un rapport NaOH/HC :1

Tableau.VII. Résultats des synthèses sans CO2 avec un rapport NaOH/HC :4

NaOH/HC= 4					
	28 jours 2		4 JOURS		
Four	3C (TC :225°C)	4D (TC :260°)	4D (TC :260°)	3C (TC :225°C)	
Gradient de	TB: 95°C -150°C	M: 220°C-275°C	TB: 105°C -150°C	TB: 95°C -150°C	
température	B: 150°C-205°C	H: 275°C-305°C	B: 150°C-220°C	B:150°C-205°C	
	M: 205°C-250°C		M: 220°C-275°C	M:205°C-250°C	
	H:250°C-275°C		H: 275°C-305°C	H:250°C-275°C	
Zéolithes	TB: GIS:60%	M: CAN(OH):87.7%	TB :GIS : 49.7%	TB: FAU: 52.2%	
obtenues	CAN(OH): 10%	Na4CaSi ₃ O ₉ : 7.1 %	FAU : 17.4%	Qz: 27%	
	CalciumAluminum	Ca ₄ Mg ₄ (FeH ₆)3H ₄ :2.5 %	Qz :16.6%	Monticellite(CaMgSiO ₄):	
	Oxide:10%	MgFeAlO ₄ : 2.7 %	Natrolite :16.3%	20.8 %	
	Ca2(SiO4):10%	GIS:1.4%	B : CAN(OH):77%	B : CAN (OH):66.9%	
	CalciumAluminum	H:CAN (OH): 85%	GIS: 23%	ANA:30.3%	
	Oxid:(10%)	GIS :15%	M: CAN(OH):59.3%	PotassiumMagnesium	
	B: GIS :30%		Néphéline:40.7%	Hydride (KMgH ₃):2.8 %	
	ANA:20%		H :ANA :100%	M:CAN (OH):52.4%	

(AlSi ₂)O6: 30%		Monticellite(CaMgSiO4):
Mutinaite Al2O3: 20%		47.6 %
M : GIS:50%		H: CAN (OH):72.5%
CAN ((OH):35%		Monticellite(CaMgSiO4):
Néphéline: 15%		27.5 %
H: CAN(OH):80%		
GIS: 20%		