



HAL
open science

Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes

Laetitia Bullot

► **To cite this version:**

Laetitia Bullot. Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016. Français. NNT : 2016MULH9535 . tel-01548641

HAL Id: tel-01548641

<https://theses.hal.science/tel-01548641>

Submitted on 27 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Discipline : Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale Physique et Chimie-physique (ED 182)

Laetitia BULLOT

Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes

Thèse soutenue le 14 octobre 2016

Commission d'examen :

Dr. Thierry LOISEAU	Rapporteur	Université Lille 1, Lille
Dr. Renaud DENOYEL	Rapporteur	Université d'Aix-Marseille, Marseille
Pr. Jean-François MULLER	Examineur	Université de Lorraine, Metz
Pr. Angélique SIMON-MASSERON	Directrice de thèse	Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Dr. Jean DAOU	Co-directeur de thèse	Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Dr. Gérald CHAPLAIS	Co-directeur de thèse	Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Pr. Yves ZEREGA	Membre invité	Université d'Aix-Marseille, Marseille
Dr. Emmanuel FIANI	Membre invité	ADEME, Angers

*« Chacun a raison de son propre point de vue,
mais il n'est pas impossible que tout le monde ait tort »*

Gandhi

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'axe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Je tiens à remercier Cathie Vix pour m'avoir accueillie au sein de cet institut et Bénédicte Lebeau-Talamona pour m'avoir intégrée au sein de l'axe depuis mon stage en tant qu'élève ingénieur de l'ENSCMu.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes directeurs de thèse, le professeur Angélique Simon-Masseron et les docteurs Gérard Chaplais et Jean Daou. Leurs encadrements, leurs disponibilités et leurs conseils ont été déterminants au cours de ces trois années. Merci pour le courage dont ils ont fait preuve lors de la correction de ce long manuscrit ! Ils m'ont enseigné le sens de la recherche et de l'autonomie et je leur suis très reconnaissante de la confiance accordée tout au long de cette thèse.

Je ne pourrais oublier le docteur Joël Patarin, qui a été présent, de par son implication dans le projet Méterdiox +, à tous les moments importants de cette thèse. Je le remercie vivement pour sa disponibilité sans faille, son aide dans mes travaux et pour m'avoir poussé à cultiver une rigueur, si chère à ses yeux. Il a su faire preuve de courage et de patience dans la lecture de ce manuscrit, il en fallait ! Sa présence, sa culture scientifique et ses encouragements m'ont réellement été bénéfiques.

Evidemment, cette thèse n'aurait pas vu le jour sans soutiens financiers. A ce titre, je remercie donc l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Fondation ENSCMu. Mes remerciements vont plus particulièrement au docteur Emmanuel Fiani, référent de cette thèse à l'ADEME, pour sa participation aux travaux de recherche ainsi qu'au jury de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux docteurs Thierry Loiseau et Renaud Denoyel pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Tous mes remerciements également aux professeurs Jean-François Muller et Yves Zerega pour leur participation à ce jury de thèse. Merci à eux pour l'intérêt porté à ces travaux de recherche.

Toute ma reconnaissance est exprimée à l'ensemble des membres du projet Méterdiox +. Ainsi, mes remerciements vont une seconde fois à l'ADEME et au docteur Emmanuel Fiani, puis, à l'équipe de Marseille avec laquelle nous avons échangé scientifiquement : merci à Maher, Yves et Oliver pour la réalisation des tests d'adsorption en phase liquide. Enfin, je remercie les autres

partenaires du projet pour notre collaboration : M. Serge Renaud et M. Pierre Claudel mais aussi, Pierre et Davy (CETIAT) pour les campagnes de prélèvement sur site ; Mme Stéphanie Defour et Mme Rosine Blanc (LSEHL-CARSO) pour les analyses des cartouches après prélèvement ; M. Christophe Coste (SITA/Suez Environnement) pour avoir sélectionné et facilité le déroulement des deux campagnes de terrain et enfin M. Rony Akiki (Environnement SA), pour les discussions techniques concernant la réalisation du dispositif de terrain et pour avoir participé à mon jury de soutenance à mi-parcours de thèse.

Merci également au docteur Irena Deroche (axe simulation de l'IS2M) pour la réalisation de la simulation de dichlorobenzène dans les zéolithes et les hybrides organiques-inorganiques.

Bien entendu, je remercie chaleureusement tous les membres permanents du MPC pour leur présence au quotidien dans la vie du laboratoire. Je pense notamment à Habiba, Laure, Séverine et Ludovic pour leur disponibilité, leurs compétences techniques et scientifiques mais aussi pour leur bonne humeur. Petit clin d'œil spécial à Habiba pour sa gentillesse, sa présence et son implication scientifique dans les tests d'adsorption. Un grand merci aussi à Rebecca pour son accueil et sa générosité.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion d'encadrer deux stagiaires de deuxième année d'école d'Ingénieur : Benjamin et Joris, que je suis heureuse de remercier. J'ai également encadré deux Ingénieurs d'études : Ludivine et Morena, qui m'ont chacune été d'une aide précieuse. Elles ont toutes les deux travaillé sur la partie la plus « fastidieuse » du projet : la synthèse des fameux MOFs ! Je leur suis reconnaissante de leur courage et de leur détermination même lorsque nos résultats étaient quelque peu incompréhensibles... Ludi, ton trèfle à quatre feuilles ne me quitte pas, j'espère que dorénavant il me servira à autre chose qu'à me porter chance pour les synthèses de MOFs !

Je ne saurais oublier les autres personnes que j'ai côtoyées lors de ma période au laboratoire. La liste est longue puisque tout commença à mon arrivée durant mon stage de fin de cycle d'Ingénieur mais chacun mérite sa place. Merci donc à : Gaëtan (notre Mac Gyver du labo qui a toujours su trouver une solution à chaque problème et ce avec une gentillesse hors du commun), Dante (mon partenaire de course, merci pour m'avoir motivé à participer à des événements sportifs, merci aussi pour ta bonne humeur et ton énergie parfois démesurée... sacré Mexicain !), Emanuelle (nos pauses m'auront permis de décompresser durant la dure étape de rédaction), Ihab (mon collègue de bureau, merci pour ton aide lors de tous ces allers-retours au magasin pour changer les bouteilles de diazote... nos tchecks matinaux m'ont manqués après ton

départ), Ali (ou plutôt prince Ali...), Pierrick (merci pour ces repas au RU animés en partie grâce à toi), Atika (ancienne collègue de bureau qui a toujours été présente lorsque j'avais besoin d'un conseil), Magali (merci pour les différentes discussions et activités partagées : courses, parapente, soirées latino ^^), Guillaume O. (ça fait un petit moment que tu es parti du labo mais je me souviens de tes précieuses informations sur les MOFs et de ton rire communicatif), Mélanie (merci pour nos discussions de filles dans le bureau), Laura (merci pour ta présence, ton hospitalité et tous ces bons petits plats italiens préparés avec Georgio), Maëva (partenaire du RU, courage pour la suite des repas de midi !), Jessica (ancienne collègue de bureau), Sophie (merci pour ces discussions dans le bureau de la folie et pour ton invitation à ton mariage) et Alexandre (que j'ai suivi depuis l'IUT et qui a fini par me suivre jusqu'au MPC).

Une mention spéciale s'adresse à Guillaume R. pour ses blagues (il a toujours su me faire rire même lorsque ça n'allait pas), son aide, ses « moqueries » sur mon léger accent, mes expressions ou mes phrases toutes faites (moqueries qui m'ont d'ailleurs manquées après ton départ, qui l'eut cru ?!). Bref, merci d'avoir été là « quoi »... ^^

Un autre paragraphe est bien entendu réservé à Audrey, ma colloc et confidente. J'ai découvert une personne vraie et attachante sous cette carapace. De connaissance, tu es passée à collègue, puis colloc et nous voici désormais amies. Merci à toi pour ton soutien psychologique, pour nos discussions interminables, ton écoute et tes conseils. Tu es vraiment une personne sur qui on peut compter, ne change surtout pas !

Je tiens à remercier mes amis ENSCMuliens, de l'IUT et de Besançon pour leur compréhension.

Enfin, mes remerciements s'adressent bien sûr à ma famille, en commençant par mes parents, qui m'ont toujours soutenue durant ces années d'études et ce malgré des moments parfois difficiles. Evidemment, je ne pourrais terminer cette liste sans citer ma grande sœur, Emilie, ma perle, avec qui j'ai ce lien, cette connexion si particulière depuis toujours. Il nous suffit d'un regard... Une pensée également pour Antony, que je considère maintenant comme un frère depuis toutes ces années, et à leur petite princesse Juliette qui nous comble déjà tous de bonheur.

Glossaire

*BEA	Zéolithe bêta (Code structural de la zéolithe)
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
bdc	téréphtalate
CEN	Comité Européen de Normalisation
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique
CMC	Carboxyméthylcellulose
COT	Carbone Organique Total
COV	Composé Organique Volatil
CPO	Coordination POLymer
dhtp	2,5-dihydroxotéréphtalate
DMA	Déchets Ménagers et Assimilés
EMC-1	Elf Mulhouse Chemistry One
EMT	Elf Mulhouse Two (Code structural de la zéolithe)
FAU	Zéolithe faujasite (Code structural de la zéolithe)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MC	Méthylcellulose
MIL	Matériaux Institut Lavoisier
mIm	2-méthylimidazolate
PCDD	PolyChloroDibenzoparaDioxines
PCDF	PolyChloroDibenzoFuranes
PNSE	Plans Nationaux Santé Environnement
SCR	Réduction Sélective Catalytique
SDDS	Shell Dioxin Destruction System
SNCR	Réduction Sélective Non Catalytique
TEA	Triéthanolamine
TEQ	EQuivalent Toxique
TPD	Temperature Programmed Desorption
UiO	University of Oslo
UIOM	Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

Sommaire

Sommaire

Introduction

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Contexte et problématique

1) Dioxines et furanes.....	7
1.1) Généralités.....	7
1.2) Propriétés physiques et chimiques	9
1.3) Effets toxiques chez l'Homme.....	11
2) Formation et émission de dioxines/furanes dans l'environnement	12
2.1) Voies de formation.....	15
2.2) Sources de contamination	15
2.2.1) Sources fixes.....	16
2.2.2) Sources diffuses.....	17
3) Présence des dioxines/furanes dans l'environnement.....	17
3.1) Transport et devenir dans l'environnement.....	17
3.2) Compartiments environnementaux touchés.....	18
3.3) Propagation jusqu'à l'être humain	19
3.4) Présence des dioxines/furanes en France.....	21
3.5) Réglementation en vigueur sur les émissions de dioxines/furanes	21
3.5.1) Protocole d'Aarhus	22
3.5.2) Convention de Stockolm.....	22
3.5.3) Directive 2000/76/CE	22
3.5.4) Directive 2010/75/UE	23
3.5.5) Les plans Nationaux Santé Environnement (PNSE).....	25
4) Incinération des déchets	26
4.1) Incinération des déchets en France	26
4.2) Principe de fonctionnement d'une usine d'incinération de déchets ménagers.....	27

4.3)	Matrice complexe d’effluents.....	28
4.4)	Procédés de traitement existants pour la diminution des dioxines/furanes à l’émission	29
4.4.1)	Procédé Shell Dioxin Destruction System (SDDS).....	30
4.4.2)	Procédé de réduction sélective non catalytique (SNCR) et réduction sélective catalytique (SCR).....	30
4.4.3)	Adsorption sur charbon actif.....	31
4.4.4)	Autres technologies	31
4.5)	Mesures des dioxines/furanes à l’émission des unités d’incinération de déchets.....	32
4.6)	Appareils de prélèvement.....	33
5)	Orientation vers les polychlorobenzènes.....	34
5.1)	Choix des composés de substitution aux dioxines/furanes.....	35
5.2)	Généralités.....	35
5.3)	Pressions de vapeur saturante	36
6)	Conclusions	38
7)	Références bibliographiques	40

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants

1)	Généralités sur les matériaux sélectionnés pour l’adsorption de polychlorobenzènes et dioxines/furanes	45
1.1)	Zéolithes.....	45
1.1.1)	Généralités	45
1.1.2)	Synthèses	46
1.1.3)	Propriétés et applications.....	46
1.1.4)	Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse.....	47
1.2)	Hybrides organiques-inorganiques : Metal-Organic Frameworks.....	53
1.2.1)	Généralités	53
1.2.2)	Synthèses	54
1.2.3)	Propriétés et applications.....	55
1.2.4)	Description des MOFs utilisés au cours de la thèse.....	56
2)	Synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants.....	61

2.1) Matériaux zéolithiques	61
2.1.1) Synthèses et caractérisations des zéolithes les plus étudiées	61
2.1.1.1) Zéolithe de type FAU : NaX microcristaux	62
2.1.1.2) Zéolithe bêta : bêta-Na	66
2.1.2) Cas des nanocristaux de zéolithe de type EMT	69
2.1.3) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des zéolithes étudiées	95
2.2) Matériaux de type MOFs	96
2.2.1) Synthèses et caractérisations du MOF UiO-67(Zr)_bpydc	96
2.2.1.1) Etude de l'influence de la température du traitement solvothermal	96
2.2.1.2) Etude de la nature du modulateur	98
2.2.1.3) Etude de l'influence de la durée du traitement solvothermal	101
2.2.1.4) Etude de l'influence de la quantité d'eau dans le milieu de synthèse	102
2.2.1.5) Caractérisations du meilleur produit obtenu	104
2.2.2) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des MOFs étudiés	105
2.2.3) Etude de la stabilité sous humidité des MOFs	106
3) Conclusions	111
4) Références bibliographiques	112

Chapitre III : Mise en forme des matériaux adsorbants

1) Généralités sur l'élaboration de billes de matériaux adsorbants	116
1.1) Techniques d'élaboration de billes zéolithiques	116
1.1.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines	117
1.1.1.1) Traitement hydrothermal d'un précurseur silicique en présence d'additifs ...	117
1.1.1.2) Polymérisation-agrégation colloïdale induite	119
1.1.1.3) Utilisation de résine échangeuse d'ions	120
1.1.1.4) Utilisation d'un mélangeur	121
1.1.2) Méthodes d'élaboration de billes creuses	126
1.1.2.1) Assemblage de cristaux zéolithiques à la surface d'objets organiques ou inorganiques	126
1.1.2.2) Formation de multicouches zéolithiques à la surface de billes organiques ...	126
1.1.2.3) Utilisation d'émulsion huile/eau comme nanoréacteur	127
1.2) Techniques d'élaboration de billes de matériaux de type MOF	129
1.2.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines : utilisation d'un mélangeur	129
1.2.2) Méthodes d'élaboration de billes avec gabarit	131
1.2.2.1) Cristallisation directe de MOF-5 sur billes en poly(diméthylsiloxane)	131
1.2.2.2) Cristallisation directe de MOF SIM-1 sur billes en alumine	132
2) Elaboration de billes zéolithiques à l'aide d'un mélangeur/malaxeur	135
2.1) Zéolithes utilisées	135

2.2) Liants mis en jeu	135
2.3) Essais préliminaires	136
2.3.1) Appareillage utilisé	136
2.3.2) Cahier des charges	137
2.3.3) Paramètres de mise en forme	138
2.3.4) Détermination des conditions optimales de mise en forme	139
2.3.5) Stabilité thermique des liants sélectionnés	142
2.3.6) Hypothèses sur le mode d'action des liants sélectionnés	143
2.3.7) Conclusions des essais préliminaires	147
2.4) Description du protocole optimal	147
2.5) Publication	148
2.6) Compléments d'informations : influence de l'alcalinité du liant Na_2SiO_3	161
3) Elaboration de billes de matériaux de type MOF : problèmes rencontrés	164
4) Conclusions	164
5) Références bibliographiques	165

Chapitre IV : Etude de l'adsorption de polychlorobenzènes en laboratoire

1) Généralités sur l'adsorption de molécules organiques dans les matériaux poreux	167
1.1) Définition du phénomène d'adsorption	167
1.2) Interactions régissant le phénomène d'adsorption	168
1.3) Isothermes d'adsorption/désorption	170
1.4) Adsorption de polychlorobenzènes sur les matériaux poreux	172
1.4.1) Adsorption sur matériaux carbonés	173
1.4.2) Adsorption sur matériaux inorganiques et hybrides organiques-inorganiques	175
2) Adsorbants et adsorbats utilisés pour l'adsorption en phase gaz de polychlorobenzènes	179
2.1) Les adsorbants	179
2.2) Les adsorbats	181
3) Cinétiques d'adsorption de polychlorobenzènes en phase gaz	182
3.1) Caractéristiques d'adsorption	182
3.2) Adsorption du 1,2-dichlorobenzène	183

3.2.1) Adsorption sur la résine XAD-2	184
3.2.2) Adsorption sur différentes zéolithes sous forme de poudre	185
3.2.2.1) Influence du type structural	185
3.2.2.2) Influence du rapport molaire Si/Al des zéolithes de types FAU et EMT	194
3.2.2.3) Influence de la taille des cristaux des zéolithes de type FAU et EMT	199
3.2.2.4) Influence du rapport Na/Al et de la taille des cristaux de zéolithe bêta	202
3.2.3) Adsorption sur les billes de zéolithe de type FAU	232
3.2.4) Adsorption sur différents matériaux de type MOF	235
3.3) Adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène	241
3.3.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	241
3.3.2) Sur la zéolithe de type FAU	245
3.4) Etude de la co-adsorption 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène..	245
3.4.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	246
3.4.2) Sur la zéolithe de type FAU	249
3.5) Etude de la co-adsorption 1,2-dichlorobenzène/eau	252
3.5.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	253
3.5.2) Sur la zéolithe de type FAU	255
4) Conclusions	258
5) Références bibliographiques	261

Chapitre V : Etude de l'adsorption de dioxines/furanes en laboratoire et sur site

1) Adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux poreux adsorbants.....	264
2) Adsorption en phase liquide de dioxines/furanes : étude en laboratoire	270
2.1) Choix des adsorbants et des adsorbats	272
2.2) Matériel et méthode	273
2.2.1) Préparation des matériaux.....	273
2.2.2) Protocole d'adsorption.....	273
2.3) Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD	275
2.3.1) Influence du type structural de l'adsorbant zéolithique	275
2.3.2) Influence du rapport molaire Na/Al et de la taille des cristaux de l'adsorbant zéolithique bêta	277
2.3.3) Influence de la mise en forme de l'adsorbant zéolithique de type FAU.....	277
2.3.4) Adsorption sur le MOF CPO-27(Ni)	278

3) Adsorption en phase gaz de dioxines/furanes : campagnes de prélèvement sur site	280
3.1) Choix des adsorbants et des adsorbats	280
3.2) Matériel et méthodes	283
3.2.1) Préparation des cartouches contenant les matériaux adsorbants.....	283
3.2.2) Choix du point d'échantillonnage.....	283
3.2.3) Dispositif de prélèvement	283
3.2.4) Déroulement des campagnes de prélèvement	285
3.2.5) Extraction, purification et analyse en laboratoire	286
3.3) Résultats obtenus	286
3.3.1) Comparaison entre la zéolithe de type FAU et la résine XAD-2	288
3.3.2) Comparaison entre les zéolithes de types FAU et *BEA	288
3.3.3) Influence de la taille des billes de zéolithe de type FAU	289
3.3.4) Influence de la nature du cation de compensation de la zéolithe de type FAU	290
3.3.5) Efficacité du MOF MIL-101(Cr).....	291
3.3.6) Influence de la température d'adsorption	292
3.3.7) Dosage des congénères non toxiques étudiés en laboratoire	293
4) Orientation vers le dispositif de terrain	293
4.1) Adsorption en cascade.....	294
4.2) Désorption thermique.....	294
4.3) Conception du dispositif.....	295
4.3.1) Principe de base	295
4.3.2) Dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz.....	296
4.3.3) Dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide	298
5) Conclusions	299
6) Références bibliographiques	301

Conclusions générales et Perspectives

Conclusions générales et Perspectives	303
--	------------

Annexes

A-1 Technique de caractérisation	A1-1 à 24
A-2 Protocole de synthèse et caractérisations des zéolithes et MOFs non détaillés dans le manuscrit	A2-1 à 28
A-3 Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site	A3-1 à 6

Introduction

Introduction

Depuis plusieurs années, la protection de l'environnement est une préoccupation mondiale au niveau sanitaire. La pollution de l'air extérieur n'est pas un phénomène récent mais s'inscrit au contraire dans un contexte multiséculaire de l'histoire de l'Homme et de ses activités. Seule la sensibilité à cette problématique a réellement évolué au fil du temps, devenant de nos jours un enjeu de santé publique fortement médiatisé. Il est nécessaire de contrôler voire d'éradiquer cette pollution en réduisant au maximum les émissions de polluants dans l'atmosphère.

Depuis l'accident de Seveso en Italie en 1976, les « dioxines » au sens large du terme, constitue la famille de polluants la plus connue et la plus redoutée pour sa toxicité. Les termes de « dioxines » et « furanes » sont utilisés pour les molécules de PolyChloroDibenzoparaDioxines (PCDD) et de PolyChloroDibenzoFuranes (PCDF). Ce sont des composés comportant deux groupes benzéniques reliés entre eux par un cycle mono- ou dioxygéné pour les PCDF et les PCDD, respectivement. Ils sont également caractérisés par la présence d'atomes de chlore sur les cycles benzéniques. La toxicité de ces composés varie en fonction du nombre d'atomes de chlore et de leurs positions. Le composé le plus toxique est la dioxine 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD), mieux connue sous le nom de dioxine de Seveso depuis l'accident éponyme. Pour être toxique, les dioxines/furanes doivent posséder au moins quatre atomes de chlore en position 2, 3, 7 et 8 sur les cycles benzéniques. Ainsi, parmi les 210 congénères existants, seuls 17 sont considérés comme toxiques.

Selon plusieurs études menées par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), la première activité émettrice de dioxines/furanes est le secteur de l'incinération et notamment celle des déchets. Cette gestion des déchets est un problème majeur de notre société de consommation. En 2012, la France en a produit environ 345 millions de tonnes. Aujourd'hui, l'un des principaux moyens d'éliminer nos déchets ménagers est leur incinération puisque cette méthode permet de réduire leur volume jusqu'à 90 % tout en offrant une valorisation thermique et/ou électrique. Toutefois, des problèmes environnementaux persistent au niveau des émissions de polluants, et plus particulièrement de dioxines/furanes, libérés dans l'atmosphère lors de ces processus de traitement. Ces polluants possèdent la particularité d'être très stables chimiquement, liposolubles et peu bio-dégradables, ce qui les classe parmi la famille des Polluants Organiques Persistants (POP). Ils persistent dans l'environnement, les êtres vivants dans lesquels ils s'accumulent et ainsi dans la chaîne alimentaire, ce qui représente, à terme, un réel danger pour l'Homme et l'environnement.

Dans ce contexte, un projet inclus dans le programme de recherche CORTEA (COonnaissances, Réduction à la source et Traitement des Émissions dans l'Air) a vu le jour en 2007 entre l'ADEME et six autres partenaires dont l'objectif est de développer, *in fine*, un dispositif de terrain portatif pour l'analyse en temps réel de traces de dioxines/furanes présents dans les fumées en sortie d'usines d'incinérateur de déchets. Il est prévu que ce dispositif soit équipé d'un pré-concentrateur de dioxines/furanes composé de matériaux adsorbants, d'un thermo-désorbeur suivi d'un spectromètre de masse pour l'analyse en temps réel. Une étape de pré-concentration est effectivement nécessaire car les dioxines/furanes sont à l'état de traces en sortie d'usines d'incinération de déchets. Il a donc fallu identifier des matériaux capables d'adsorber, « stocker » puis libérer les dioxines/furanes par thermo-désorption pour leurs analyses. Les adsorbants de molécules organiques les plus connus et les plus cités dans la littérature sont les matériaux zéolithiques. C'est donc naturellement que les partenaires de ce projet se sont orientés vers ce type de matériaux adsorbants permettant ainsi une collaboration pérenne avec l'axe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse dont le savoir-faire dans la synthèse et la caractérisation des matériaux zéolithiques est internationalement reconnu. Ainsi, trois projets en lien avec le sujet ont vu le jour depuis presque dix ans. Une convention ADEME commença en 2007 pour une durée de trois ans durant laquelle un financement ANR (PRECODD Meterdiox) a été obtenu pour la période 2008-2012 pour ensuite se poursuivre grâce au projet Méterdiox + du programme CORTEA ADEME en 2013 pour une nouvelle durée de trois ans. Les travaux de cette thèse, co-financée par l'ADEME et la Fondation ENSCMu, sont liés à ce dernier et concernent plus spécifiquement la partie conception des matériaux adsorbants. Les laboratoires MADIREL (Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité, Electrochimie) et LISA (Laboratoire d'Instrumentation et de Sciences Analytiques) de l'Université d'Aix-Marseille étaient en charge de la réalisation des tests d'adsorption en phase liquide des dioxines/furanes en laboratoire. Des campagnes de prélèvement ont pu être réalisées grâce à la contribution de partenaires industriels tels que : SITA/Suez Environnement (Paris, la Défense) pour la mise à disposition d'une unité d'incinération incluant la supervision des campagnes, le Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques (CETIAT) (Villeurbanne) pour l'adaptation du préleveur et la réalisation des prélèvements sur site, le Laboratoire Santé Environnement Hygiène de Lyon (LSEHL) du groupe CARSO (Vénissieux) pour l'analyse des dioxines/furanes après prélèvement et Environnement SA (Poissy) pour l'appui technique concernant l'industrialisation du futur appareil de terrain.

Au cours de ces travaux de thèse, une attention particulière s'est portée sur l'étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques de type Metal-Organic Frameworks (MOF) en tant qu'adsorbants moléculaires présentant un potentiel intéressant.

Les précédents travaux concernant notamment deux thèses réalisées dans le cadre des projets préalablement cités ont montré que l'utilisation de matériaux adsorbants sous forme de poudre générait trop de pertes de charges et pouvait engendrer un colmatage des cartouches utilisées dans le dispositif.[1, 2] Ainsi, l'un des objectifs de cette présente thèse, après la synthèse et la caractérisation des matériaux adsorbants, est dédié à leur mise en forme pour pallier à ces problèmes. Les précédents travaux ont montré que l'utilisation de billes était à privilégier pour une utilisation en lit fixe. Ainsi, le projet s'est orienté vers l'élaboration de tels objets mis en forme. Des tests d'adsorption de polychlorobenzènes en phase gazeuse ont ensuite été réalisés au sein du laboratoire dans le but de déterminer les meilleurs adsorbants. En effet, pour des raisons de sécurité, ces études n'ont pas été réalisées directement sur les dioxines/furanes. En outre, l'appareil utilisé pour les tests d'adsorption en phase gazeuse n'est pas équipé pour générer des vapeurs à partir de phase solide (cas des dioxines/furanes à température ambiante). Les polychlorobenzènes, largement référencés dans la littérature en tant que molécules modèles des dioxines/furanes, ont de ce fait été sélectionnés. De plus, les polychlorobenzènes sont des composés également présents dans la matrice d'émissions d'usines d'incinération de déchets, et même en plus grandes quantités que les dioxines/furanes, ce qui représente un intérêt supplémentaire à leur étude.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres permettant, à travers plusieurs études bibliographiques, de la description d'essais expérimentaux, de leurs résultats et analyses, de développer le sujet de l'adsorption de polychlorobenzènes/dioxines/furanes sur les adsorbants microporeux de types zéolithe et MOF.

Le premier chapitre, consacré à une étude bibliographique sur les polluants de types dioxine/furane/polychlorobenzène, fera le point sur le contexte et la problématique de la thèse, en lien avec le projet Méterdiox +. Une présentation des dioxines/furanes avec leurs propriétés physiques et chimiques, leurs effets toxiques chez l'Homme, leurs présences et leurs émissions dans l'environnement ainsi que la réglementation en vigueur sur le sujet seront abordés. Nous finirons par le choix de l'orientation vers les polychlorobenzènes en tant que molécules de substitution/complément des dioxines/furanes.

Tous les chapitres suivant seront composés d'une première partie bibliographique puis des résultats expérimentaux obtenus en rapport avec la thématique abordée.

Ainsi, le second chapitre traitera de l'élaboration des matériaux adsorbants de types zéolithe et MOF. Les travaux antérieurs à cette thèse s'étaient axés exclusivement sur l'utilisation des zéolithes. Les travaux concernant l'utilisation des MOFs comme adsorbants représentent une partie innovante de cette thèse. Ce chapitre se focalisera en premier lieu sur les généralités des matériaux adsorbants et plus particulièrement ceux utilisés au cours de la thèse (pour les zéolithes, les types structuraux : **FAU**, **EMT** et ***BEA** et pour les solides hybrides : les MOFs **ZIF-8(Zn)**, **CPO-27(Ni)**, **MIL-101(Cr)**, et les matériaux de type UiO (**UiO-66(Zr)**, **UiO-67(Zr)** et **UiO-67(Zr)_bpydc**). Nous aborderons également la préparation d'agglomérats de nanocristaux de zéolithe de type **EMT** grâce à l'ajout d'un complexant d'aluminium de type triéthanolamine (TEA) dans le but de rendre possible la filtration nécessaire pour une application industrielle. Ce travail a fait l'objet de deux publications qui seront insérées dans ce chapitre. Les protocoles de synthèse ayant permis d'accéder aux matériaux zéolithiques et de type MOF présentant les meilleures propriétés structurales et texturales accompagnés des différentes caractérisations correspondantes seront présentés en **Annexe 2**. L'étude de certains paramètres de synthèse pour le MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** pour lequel différents problèmes ont été rencontrés seront évoqués en fin de chapitre.

La conception de billes zéolithiques (de type **FAU**) fera l'objet du troisième chapitre. A l'instar du second, une première partie bibliographique concernera les généralités sur la mise en forme (billes) de matériaux adsorbants. Nous détaillerons ensuite la technique utilisée durant nos travaux avec l'optimisation des paramètres et leur influence sur les propriétés mécaniques et d'adsorption principalement. Une publication réalisée sur le sujet enrichie par des informations complémentaires sera présente dans la seconde partie de ce chapitre.

Le quatrième chapitre regroupera les résultats obtenus pour l'adsorption de différentes molécules de polychlorobenzènes et principalement le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène sur les deux types d'adsorbants (zéolithes et MOFs).

Le dernier chapitre portera sur les résultats d'adsorption de dioxines/furanes en phase liquide réalisées au sein des laboratoires LISA et MADIREL à l'Université d'Aix-Marseille ainsi que sur les résultats de deux campagnes de prélèvement effectuées sur site d'incinération de déchets durant cette thèse. Une première partie permettra la description des généralités sur l'adsorption de dioxines/furanes dans les matériaux poreux. Les résultats obtenus en laboratoire et sur le terrain seront ensuite décrits.

Ce manuscrit se clôturera par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats de ce travail ainsi que les différentes perspectives envisagées.

[1] M. Mercury, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2010
[2] L. Bonvalot, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2013

Chapitre I

Contexte et problématique

Sommaire

1) Dioxines et furanes	7
1.1) Généralités	7
1.2) Propriétés physiques et chimiques.....	9
1.3) Effets toxiques chez l'Homme	11
2) Formation et émission de dioxines/furanes dans l'environnement	12
2.1) Voies de formation	15
2.2) Sources de contamination.....	15
2.2.1) Sources fixes	16
2.2.2) Sources diffuses	17
3) Présence des dioxines/furanes dans l'environnement	17
3.1) Transport et devenir dans l'environnement	17
3.2) Compartiments environnementaux touchés	18
3.3) Propagation jusqu'à l'être humain.....	19
3.4) Présence des dioxines/furanes en France	21
3.5) Réglementation en vigueur sur les émissions de dioxines/furanes	21
3.5.1) Protocole d'Aarhus	22
3.5.2) Convention de Stockholm	22
3.5.3) Directive 2000/76/CE	22
3.5.4) Directive 2010/75/UE	23
3.5.5) Les Plans Nationaux Santé Environnement (PNSE).....	25
4) Incinération des déchets	26
4.1) Incinération des déchets en France	26
4.2) Principe de fonctionnement d'une usine d'incinération de déchets ménagers	27
4.3) Matrice complexe d'effluents	28
4.4) Procédés de traitement existants pour la diminution des dioxines/furanes à l'émission ..	29
4.4.1) Procédé Shell Dioxin Destruction System (SDDS)	30
4.4.2) Procédés de réduction sélective non catalytique (SNCR) et réduction sélective catalytique (SCR).....	30
4.4.3) Adsorption sur charbon actif	31
4.4.4) Autres technologies	31
4.5) Mesures des dioxines/furanes à l'émission des unités d'incinération de déchets.....	32
4.6) Appareils de prélèvement	33
5) Orientation vers les polychlorobenzènes.....	34
5.1) Choix des composés de substitution aux dioxines/furanes.....	35

5.2) Généralités	35
5.3) Pressions de vapeur saturante	36
6) Conclusions	38
7) Références bibliographiques	40

Chapitre I : Contexte et problématique

Les travaux de thèse ont été menés dans le but d'élaborer des matériaux adsorbants, de les mettre en forme et d'étudier leurs capacités et cinétiques d'adsorption de dioxines/furanes. Cet objectif, motivé par l'ensemble des partenaires du projet Méterdiox + du programme de recherche CORTEA de l'ADEME, trouve sa place dans un contexte de protection de l'environnement et plus particulièrement de contrôle des émissions de polluants dans l'air extérieur. L'objectif final du projet Méterdiox + est, comme précisé dans l'introduction, l'analyse en temps réel de dioxines/furanes présents à l'état de traces en sortie d'usine d'incinération de déchets. A noter que l'appellation « fumée » regroupe l'ensemble des gaz et des poussières en suspension à la sortie des fours de combustion des incinérateurs. Ces fumées sont principalement composées :

- ✓ de constituants de l'air : N_2 , O_2 ...
- ✓ de gaz de combustion classiques : CO_2 , H_2O ,
- ✓ de polluants gazeux dont la présence dépend de la composition du combustible : CO , NO_x (NO et NO_2), SO_x (SO et SO_2), HCl , HF , Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), polychlorobenzènes, dioxines et furanes...
- ✓ de particules : suies, combustibles imbrûlés, cendres volantes, particules issues de la condensation homogène ou hétérogène d'espèces volatiles ou semi-volatiles, métaux volatils et lourds.

Initialement, le projet Méterdiox + visait exclusivement à traiter de l'adsorption de composés organiques de type dioxines et furanes. Toutefois, nous verrons par la suite (cf. partie 5 de ce chapitre) que les travaux de thèse se sont orientés vers l'étude des polychlorobenzènes considérés comme des composés de substitution des dioxines et furanes. Cependant, afin de mieux situer le contexte du projet Méterdiox + en général, une large partie de ce chapitre sera également consacrée aux dioxines et furanes et leurs problématiques.

1) Dioxines et furanes

1.1) Généralités

Les PolyChloroDibenzoparaDioxines (PCDD) et les PolyChloroDibenzoFuranes (PCDF), plus communément appelés dioxines et furanes (termes utilisés tout au long de ce manuscrit), font partie des composés chimiques considérés comme les plus toxiques. Un rapport public, publié en 1994 par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement, décrit clairement les dioxines/furanes comme une menace sérieuse pour la santé publique.[1, 2] Même si les taux d'émissions ont chuté de plus de 90 % en 20 ans, le contrôle et la limitation d'émission de ces composés restent à améliorer.

Les dioxines et furanes sont des composés aromatiques tricycliques halogénés appelés Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Halogénés (HAPH). En effet, les dioxines sont constituées de deux noyaux benzéniques interconnectés par deux atomes d'oxygène alors que les furanes ne possèdent qu'un seul atome d'oxygène comme représenté en **Figure I-1**.

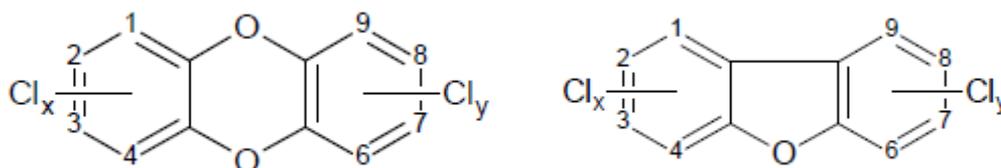


Figure I-1 : Formules semi-développées des dioxines (à gauche) et des furanes (à droite)

Le nombre total d'atomes de chlore ($x+y$) peut varier de 0 à 8. Il existe donc une grande variété de composés liée au nombre d'atomes de chlore et aux positions qu'ils occupent sur les cycles benzéniques. Suivant ce nombre et ces positions, 75 congénères pour les dioxines et 135 pour les furanes sont dénombrés.[3-6] Le nombre de congénères de dioxines et de furanes est détaillé dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1 : Nombres de dioxines et furanes en fonction du nombre d'atomes de chlore présents

Nombres d'atomes de chlore	1	2	3	4	5	6	7	8
Préfixes	Mono (M)	Di (D)	Tri (Tr)	Tétra (T)	Penta (Pe)	Hexa (Hx)	Hepta (Hp)	Octa (O)
Nombres de congénères de dioxines	2	10	14	22	14	10	2	1
Nombres de congénères de furanes	4	16	28	38	28	16	4	1

Ces polluants sont des composés organiques très stables chimiquement (ils sont par exemple stables en milieu acide jusqu'à 800 °C mais sont totalement dégradés à partir de 1300 °C), liposolubles, peu ou non polaires et peu biodégradables.[3] Le caractère lipophile de ces composés augmente avec le nombre d'atomes de chlore. Ces caractéristiques les classent parmi la famille des Polluants Organiques Persistants (POP). Les dioxines/furanes sont émis lors de la combustion incomplète de composés organiques chlorés et sont principalement générés lors de l'incinération de déchets ménagers.

Parmi les 210 dioxines/furanes recensés, seuls 17 congénères sont considérés comme toxiques.[7] Ces composés toxiques sont caractérisés par un minimum de quatre atomes de chlore substitués en position 2, 3, 7 et 8 sur les cycles benzéniques. La dioxine la plus toxique est la 2,3,7,8-TétraChloroDibenzoDioxine (2,3,7,8-TCDD), également appelée dioxine de Seveso depuis l'accident datant de 1976 en Italie.

Le degré de toxicité des différents congénères est évalué par rapport à la toxicité de la 2,3,7,8-TCDD pour laquelle une valeur référence de 1 est attribuée. Cette toxicité varie fortement selon la position des atomes de chlore des congénères. Pour pouvoir déterminer le degré de toxicité, le concept de « facteur d'équivalence toxique » (en anglais, TEF : Toxic Equivalent Factor) a été initialement introduit en 1989 par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN), puis en 1997 par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Les valeurs des TEF ont été réévaluées en 2005 par l'OMS pour l'ensemble des congénères.[8] La toxicité est déterminée en termes de charge toxique équivalente représentant la masse d'Equivalent Toxique (TEQ), exprimée en ng TEQ/m³. Elle est calculée en additionnant les masses de chaque congénère toxique pondérées par le facteur TEF correspondant, sachant que $TEQ = \sum (c_i \times TEF_i)$. [3]

1.2) Propriétés physiques et chimiques

Les dioxines/furanes possèdent des dimensions variables en fonction du nombre et de la position des atomes de chlore présents sur les cycles benzéniques. Les différentes dimensions (en Angström), établies par Jager *et al.*, [9] sont regroupées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 : Dimensions dynamiques de différents congénères de dioxines[9]

Congénères	Dimensions dynamiques (Å)
DD *	7,4
1-MCDD	8,6
2-MCDD	7,4
1,2-DCDD	8,6
1,3-DCDD	8,6
1,4-DCDD	9,9
2,3-DCDD	7,4
1,2,3-TrCDD	8,6
1,2,4-TrCDD	9,9
1,2,3,4-TCDD	9,9

*Dibenzo-*p*-Dioxine

Ces composés possèdent des masses molaires importantes ainsi que des pressions de vapeur saturante très faibles, ce qui les rend très peu volatils. L'ensemble de ces propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le **Tableau I-3**.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de certains congénères de dioxines/furanes[10]

Congénères	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Points de fusion (°C)	Solubilités dans l'eau (g.L ⁻¹)	Pressions de vapeur saturante (Pa) à 25°C
DIOXINES				
2,3,7,8-TCDD	322	305,5	1,93.10 ⁻⁵ (25°C)	2,00.10 ⁻⁷
1,2,3,7,8-PCDD	356	240,5	1,20.10 ⁻⁴ (20°C)	5,86.10 ⁻⁸
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390	274,0	4,42.10 ⁻⁶ (25°C)	5,07.10 ⁻⁹
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390	285,5	4,4.10 ⁻⁶ (25°C)	4,80.10 ⁻⁹
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390	243,5	4,4.10 ⁻⁶ (25°C)	6,53.10 ⁻⁹
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425	264,5	2,40.10 ⁻⁶ (20°C)	7,46.10 ⁻¹⁰
OCDD	460	325,5	7,40.10 ⁻⁸ (25°C)	1,10.10 ⁻¹⁰
FURANES				
2,3,7,8-TCDF	306	227,5	4,19.10 ⁻⁴ (22,7°C)	2,00.10 ⁻⁶
1,2,3,7,8-PeCDF	340	226,0	2,4.10 ⁻⁴ (22,7°C)	2,27.10 ⁻⁷
2,3,4,7,8-PeCDF	340	196,2	2,36.10 ⁻⁴ (22,7°C)	3,51.10 ⁻⁷
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374	226	8,25.10 ⁻⁶ (22,7°C)	3,20.10 ⁻⁸
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374	233,0	1,77.10 ⁻⁵ (22,7°C)	2,93.10 ⁻⁸
1,2,3,7,8,9-HxCDF	374	247,5	1,3.10 ⁻⁵ (22,7°C)	2,40.10 ⁻⁸
2,3,4,6,7,8-HxCDF	374	239,5	1,3.10 ⁻⁵ (22,7°C)	2,67.10 ⁻⁸
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409	236,5	1,35.10 ⁻⁶ (22,7°C)	4,67.10 ⁻⁹
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409	222,0	1,4.10 ⁻⁶ (22,7°C)	6,26.10 ⁻⁹
OCDF	444	259	1,16.10 ⁻⁶ (25°C)	5,00.10 ⁻¹⁰

L'exemple de la 2,3,7,8-TCDD, qui est la molécule la plus caractérisée et étudiée en raison de sa toxicité la plus élevée, peut être développé. À partir de ses compositions et conformation, quelques propriétés macroscopiques peuvent être énoncées[11] :

- ✓ la symétrie de la molécule lui donne une certaine stabilité physico-chimique et thermique. Cette molécule n'est pas biodégradable et seule l'oxydation thermique, la thermo-catalyse par l'oxyde de rhénium (ReO₄), par exemple, ou par l'ozone peuvent la dégrader. Il est estimé que pour détruire totalement la 2,3,7,8-TCDD, sous atmosphère inerte, six mois à 300 °C, moins d'une seconde à 1000 °C ou une milliseconde à 1200 °C sont nécessaires.
- ✓ la valeur de sa pression de vapeur saturante (2,00.10⁻⁷ Pa) montre que ce composé est très peu volatil, et ne sera donc présent qu'à de faibles concentrations dans les phases gazeuses.

- ✓ sa solubilité dans l'eau est très faible. En revanche, cette molécule est connue pour être soluble dans les lipides, ce qui implique une potentialité de transmission le long de la chaîne alimentaire (en particulier par le lait de vache) et donc une accumulation dans les masses graisseuses chez l'Homme. Une transmission de ce type de produits vers les nourrissons *via* le lait maternel est de ce fait possible.
- ✓ les dioxines/furanes sont également connus pour leur tendance à la bioamplification et à la bioconcentration, ce qui les rend susceptibles d'atteindre des concentrations préoccupantes sur le plan toxicologique.
- ✓ en raison de la présence des noyaux aromatiques (réservoirs donneurs–accepteurs d'électrons), ce type de molécules peut générer des interactions électrostatiques avec des solides et ainsi s'adsorber sur leur surface externe, ou interne (lorsqu'il s'agit de matériaux poreux possédant des diamètres de pores ou ouvertures de cages adaptés à la taille de la molécule).

1.3) Effets toxiques chez l'Homme

Depuis plusieurs années, la toxicité chronique des dioxines/furanes a fait l'objet d'intenses recherches. La toxicité chez l'Homme pour une exposition chronique à faible dose est encore un sujet controversé car les études sur ce sujet sont difficiles à mettre en œuvre. Cependant, certaines études épidémiologiques rapportent une augmentation du nombre de cancers chez les personnes exposées à la dioxine la plus toxique : la 2,3,7,8-TCDD (dioxine de Seveso) seule dioxine classée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme substance « cancérogène pour l'Homme ».

De son côté l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement a classé la 2,3,7,8-TCDD comme un composé « probablement » cancérogène pour l'Homme sur la base de considérations mécanistiques qui ont montré sans équivoque l'effet cancérogène sur les animaux.[2] Cette interprétation a été généralement acceptée par d'autres organismes de réglementation. Par exemple, au Royaume-Uni, les gouvernements considèrent la 2,3,7,8-TCDD comme « possible » composé cancérogène pour l'Homme. Toutefois, l'hypothèse de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement d'une relation entre la dose d'exposition et les conséquences n'a pas été acceptée à l'extérieur des États-Unis. Toutes les agences européennes de régulation considèrent les dioxines/furanes comme des promoteurs de cancers et ont défini une dose journalière tolérable (DJT) sur la base d'une dose sans effet nocif observé (NOAEL pour No Observed Adverse Effect Level) sur les animaux. L'OMS

classe également la 2,3,7,8-TCDD comme composé cancérogène « connu » pour l'Homme mais continue à considérer d'autres congénères comme "non classifiables" en dépit d'un mode d'action similaire à la 2,3,7,8-TCDD.[12]

Le temps de demi-vie de ces composés dans l'organisme est estimé à environ sept ans. Du fait de cette possible accumulation, l'OMS a recommandé une DJT pour l'Homme comprise entre 1 et 4 pg TEQ/kg de masse corporelle. Ces molécules peuvent être éliminées par la substitution des atomes de chlore par des groupements hydroxyles (OH) permettant leur évacuation par la bile ou par la lactation chez la femme.

L'exposition à la 2,3,7,8-TCDD chez l'Homme est associée à de nombreux autres effets. La preuve chez l'Homme n'est actuellement avérée que pour les effets dermatologiques et les augmentations transitoires des enzymes hépatiques, alors que les évidences sont de plus en plus nombreuses en faveur d'une association entre l'exposition aux dioxines et les maladies cardiovasculaires. Les principaux symptômes lors d'exposition aiguë ou chronique aux dioxines/furanes sont la « chloracné » ou encore d'autres effets tels qu'une irritation oculaire, une conjonctivite ou une hyperpigmentation. Outre ces symptômes, les dioxines/furanes peuvent entraîner des effets gastro-intestinaux, des effets sur les enzymes hépatiques, des effets neuropsychiques (maux de tête, insomnie, nervosité, dépression...), une perturbation de la fonction thyroïdienne, une diminution des taux d'hormones de reproduction, des effets cardiovasculaires et du diabète.[10–14] Il est donc primordial de trouver un moyen de limiter leurs émissions.

2) Formation et émission de dioxines/furanes dans l'environnement

Les dioxines et furanes peuvent être soit présents initialement dans les combustibles et non dégradés thermiquement, soit produits lors de combustions industrielles ou naturelles en présence d'une source contenant du carbone, de l'oxygène et du chlore. Les origines sont naturelles ou anthropiques au niveau domestique ou industriel.

Les différentes sources de formation sont constituée par :

- ✓ l'incinération de déchets ménagers et industriels,
- ✓ la métallurgie, la sidérurgie (agglomération de minerai de fer, production d'acier) et les cimenteries,
- ✓ les combustions industrielle et résidentielle de bois de charbon,
- ✓ les émissions des moteurs automobiles,
- ✓ l'incinération des boues dans les stations d'épuration.

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a recensé les concentrations et les flux massiques annuels des émissions de dioxines et furanes en France.[15, 16] La **Figure I-2** regroupe ces évolutions temporelles et sectorielles. Du fait de plusieurs facteurs, comme par exemple une meilleure gestion des incinérateurs, un effort important dans la sidérurgie/métallurgie ou encore des traitements plus efficaces des fumées, une diminution constante des quantités rejetées est notée pour atteindre moins de 200 g TEQ à partir de l'année 2006.

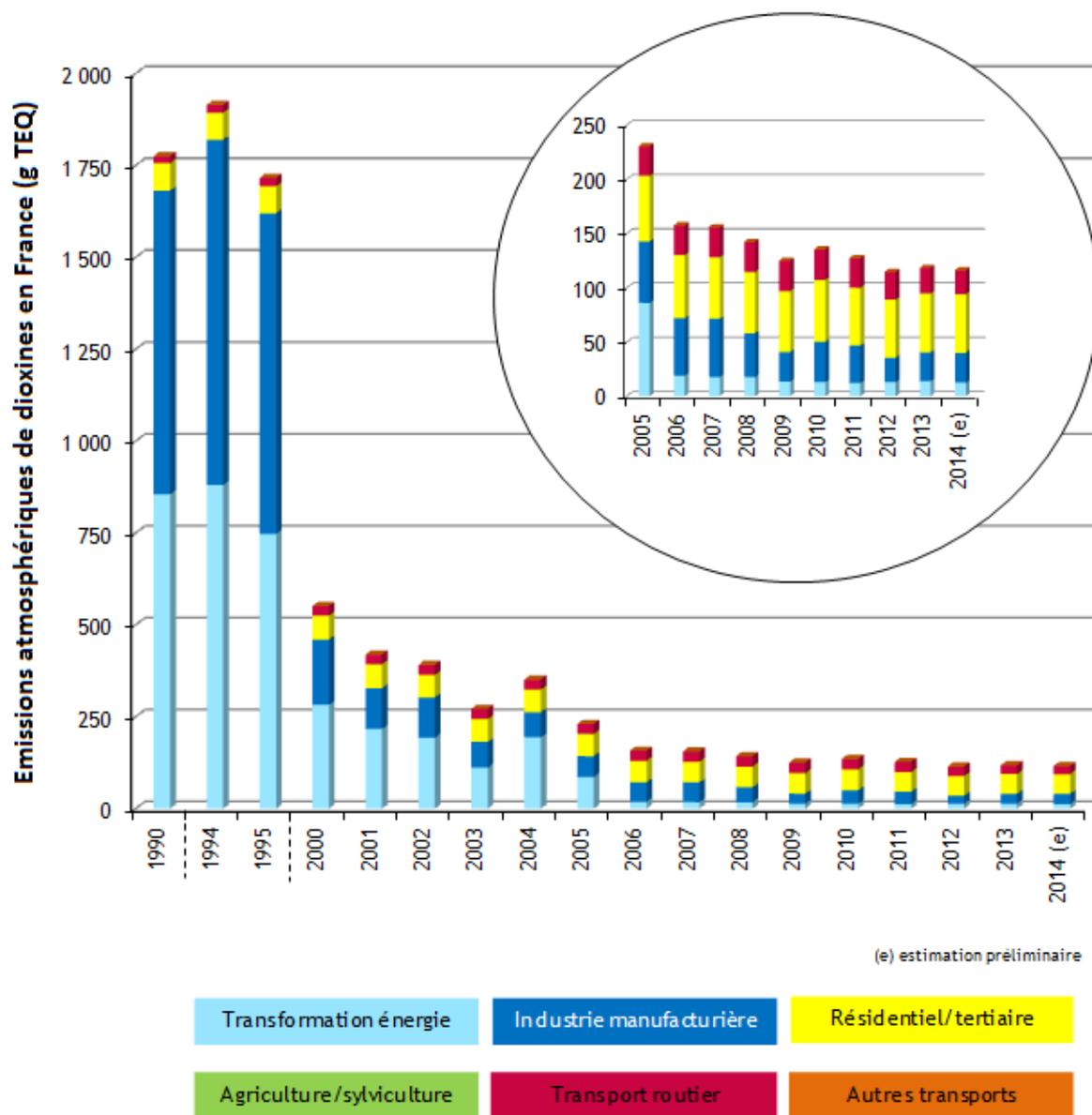


Figure I-2 : Estimations annuelles des émissions atmosphériques de dioxines par secteur en France métropolitaine (en g TEQ)[16]

Suivant ces données du CITEPA, une forte diminution des émissions de dioxines/furanes entre les années 1995 et 2000 est constatée. Les émissions nationales ont diminuées de 88 % durant cette période grâce à la mise aux normes des incinérateurs de déchets et à la fermeture des établissements non conformes. Pour les incinérateurs d'ordures ménagères, les rejets qui dépassaient le kilogramme dans les années 1990 ne représentent plus que quelques dizaines de gramme du fait de la mise en conformité du parc français.

2.1) Voies de formation

Contrairement à la plupart des contaminants chimiques organohalogénés, comme certains pesticides, les dioxines/furanes sont des composés produits non intentionnellement.

D'autre part, les dioxines/furanes peuvent également être formés lors de la synthèse chimique de dérivés aromatiques chlorés ainsi qu'au cours de processus biologiques ou de réactions photochimiques.

Dans le cas des procédés d'incinération, ces composés se forment sur les particules au cours du refroidissement des gaz de post-combustion entre 200 °C et 900 °C.

Les dioxines/furanes peuvent être formés selon trois voies :

- ✓ la **voie homogène** à partir de précurseurs gazeux à haute température. Dans ce cas, la synthèse se produit entre 500 et 800 °C par réarrangement de précurseurs chlorés comme les chlorophénols et les chlorobenzènes en phase gazeuse,[17]
- ✓ la **voie hétérogène** à partir de précurseurs gazeux réagissant à la surface de cendres volantes. Dans ce cas, la température de formation est plus basse que celle de la voie homogène,
- ✓ la **voie hétérogène** à partir de carbone imbrûlé contenu dans les cendres volantes et différents gaz (O₂, HCl, Cl₂) : il s'agit de la **synthèse de novo**. Elle implique l'oxydation et la chloration de carbone imbrûlé. Cette voie de synthèse est considérée comme minoritaire par rapport aux deux précédentes et peut généralement être négligée pour les émissions de dioxines/furanes.[18]

2.2) Sources de contamination

Les dioxines/furanes peuvent être présents dans l'atmosphère en phase gaz ou en étant liées à des particules. C'est sous cette dernière forme que les dioxines/furanes sont le plus transportés et qu'ils peuvent atteindre l'eau et les sols/sédiments. De par leur stabilité chimique et leurs propriétés de bioaccumulation, les molécules de dioxines peuvent se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission.

Il existe deux types de sources d'émissions de dioxines dans l'air, les sources fixes et les sources diffuses.

2.2.1) Sources fixes

Ces sources de dioxines/furanes sont permanentes et contrôlées. Elles sont principalement liées aux activités humaines. Comme précisé précédemment, les principales émissions de dioxines résultent essentiellement des activités industrielles et domestiques.

A titre d'exemple de contamination (ponctuelle puisque accidentelle) par les dioxines, le tristement célèbre accident de Seveso qui a eu lieu le 10 juillet 1976 peut être cité. Un nuage contenant de la dioxine (1 à 5 kg de 2,3,7,8-TCDD, aussi appelée dioxines de Seveso depuis cet accident) s'est échappé d'un réacteur de l'usine chimique Icmesa synthétisant du 2,4,5-trichlorophénol suite à une augmentation anormale de la température du réacteur, touchant quatre communes dont Seveso.

Un classement des secteurs et sous-secteurs les plus émetteurs en 2012 est présent dans le **Tableau I-4**.

Tableau I-4: Secteurs et sous-secteurs les plus émetteurs de dioxines/furanes en 2012[15]

Classement	Secteurs/sous-secteurs	Parts dans les émissions nationales de la France métropolitaine
1	Traitement des déchets dont :	50 % dont :
	<i>Incinération des déchets industriels y compris brûlage de câbles (sauf torchères)</i>	49 %
	<i>Incinération des boues résiduelles du traitement des eaux</i>	0,3 %
	<i>Incinération de cadavres</i>	0,1 %
2	Métallurgie des métaux ferreux	18 %
3	Résidentiel	16 %
4	Agro-alimentaire	2,9 %
5	Autres industries manufacturières	2,2 %

Ces données obtenues en France montrent que le principal secteur émetteur de dioxines/furanes est le traitement des déchets par incinération. La partie 4) de ce chapitre sera spécifiquement consacrée à ce secteur à l'origine de la majeure partie des émissions de dioxines/furanes.

2.2.2) Sources diffuses

De nos jours, les principales sources d'émission diffuses de dioxines/furanes correspondent à des feux non maîtrisés, tels que des feux domestiques, de jardin, de forêt... Les taux d'émission produits par ce type de source peuvent être plus élevés que ceux produits par les sources fixes suivant l'ampleur et la nature du feu déclaré.

3) Présence des dioxines/furanes dans l'environnement

A la suite de leur émission dans l'atmosphère, les dioxines/furanes ont la capacité de se répartir et s'accumuler dans l'ensemble des compartiments (eau, air et sol) de l'environnement en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières (cf. **Tableau I-3**). L'ensemble des compartiments environnementaux peut être la cible d'une contamination aux dioxines/furanes. De ce fait, ces composés peuvent être présents dans l'air[19–22], dans l'eau[23–25] et dans les sols[26–32] et peuvent donc ensuite se propager jusqu'à l'être humain.

3.1) Transport et devenir dans l'environnement

Les molécules de dioxines/furanes ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission. De façon générale, les dioxines/furanes suivent un parcours précis. Elles prennent leur origine dans les milieux chauds à forte activité humaine (avec des industries) pour aller migrer vers des milieux plus froids. Des études ont même montré la contamination de populations vivant dans l'Arctique, loin de toutes sources d'émission. Cette contamination serait liée au transport de dioxines provenant d'Amérique du Nord.[33] Le transport et le devenir atmosphériques des dioxines/furanes dépendent de leur répartition dans les phases gazeuses et particulaire ainsi que des « puits » existant dans la troposphère (couche de l'atmosphère terrestre située au plus proche de la surface du globe jusqu'à une altitude d'environ 8 à 15 kilomètres, selon la latitude et la saison). Un « puits » correspond à un processus physique ou chimique responsable de la disparition de composés dans l'atmosphère.

La distribution des dioxines/furanes entre phases gazeuse et particulaire est liée à plusieurs facteurs tels que :

- ✓ les propriétés physico-chimiques des composés mis en jeu (masse molaire, pression de vapeur saturante, coefficient de partage eau/octanol, solubilité dans les solvants organiques, propriétés d'adsorption sur la matière particulaire,...),
- ✓ la nature et les propriétés de la matière particulaire avec lesquelles elles peuvent interagir (masse totale/m³ d'air, distribution en taille, contenu organique, humidité,...),
- ✓ les conditions météorologiques (température ambiante, humidité, direction des vents,...).

3.2) Compartiments environnementaux touchés

La grande stabilité des dioxines/furanes et leur caractère lipophile, déjà énoncés précédemment, les prédisposent à une longue et une large persistance dans l'environnement. Le **Tableau I-5** montre les concentrations en dioxines/furanes suivant les différents compartiments environnementaux touchés.

Tableau I-5 : Concentrations en dioxines/furanes suivant les différents compartiments environnementaux touchés[10, 14]

Compartiments environnementaux touchés	Concentrations en dioxines/furanes
Air	< 0,1 pg TEQ/m ³ (a)
Eau	Non disponible
Sol	0,02 à 1 pg TEQ/g de sol (b), (c)
Sédiment	< 20 pg TEQ/g de sédiment (b), (d)

(a) Valeur estimée sur la base de données fournies par l'INSERM (2000) concernant des zones rurales situées en Angleterre et en Allemagne pour la période de 1989 à 1996.

(b) TEQ : "Equivalent toxique", voir définition à la partie 1.1) de ce chapitre

(c) Valeur fournie par l'INSERM (2000) pour des zones rurales françaises en 1999. A titre de comparaison, dans des zones urbaines et industrielles, les concentrations étaient comprises respectivement entre 0,2 et 17 pg TEQ/g et entre 20 et 60 pg TEQ/g.

(d) Valeur estimée sur la base de données fournies par l'INSERM (2000) concernant des sédiments de rivières allemandes pour la période de 1989 à 1996.

Dans l'atmosphère, les dioxines/furanes se retrouvent essentiellement associés aux particules plutôt que sous forme gazeuse à cause de leurs faibles pressions de vapeur saturante (cf. **Tableau I-3**). Les congénères faiblement chlorés (di- à penta- chlorés) se retrouvent à

l'état gazeux en plus forte proportion que les congénères fortement chlorés (hexa- à octa-chlorés) qui se retrouvent associés aux particules. La répartition des dioxines/furanes dans l'air ou sur les particules est en faveur de l'air lorsque la température augmente.[34]

Les dioxines/furanes atteignent les eaux douces suite aux dépôts atmosphériques, lors de l'érosion des sols ou suite à des rejets anthropiques. Les concentrations de dioxines/furanes libres dissous dans l'eau sont très faibles. Les eaux de surface perdent leur charge en dioxines/furanes par sédimentation des particules (le sédiment est considéré comme le milieu où les dioxines/furanes peuvent être définitivement emprisonnés), par volatilisation (processus limité par les faibles concentrations de dioxines dissoutes) ou par photodégradation, un processus dont l'efficacité diminue lorsque la profondeur augmente.

Ces polluants se fixent également aux particules du sol et ne sont pas ou peu lessivés vers les couches profondes du sol, même lorsque la pluviosité est importante. Ils peuvent également être transportés vers les rivières par les processus physiques d'érosion.[34, 35] Les dioxines/furanes présents à la surface du sol peuvent être éliminés par volatilisation ou être photodégradés, ce qui représente des processus d'élimination importants pendant les chaudes journées d'été. Les vitesses de dégradation sont augmentées avec le taux d'humidité du sol, mais celles de volatilisation sont diminuées quand le sol est humide. Les dioxines/furanes peuvent aussi être éliminés du sol par biodégradation ou absorption par les plantes.

3.3) Propagation jusqu'à l'être humain

En raison de l'omniprésence des dioxines/furanes dans les différents compartiments environnementaux et de leur transport dans l'atmosphère, l'être humain peut être exposé de deux manières en tant que dernier maillon de la chaîne alimentaire :

- ✓ **par la voie respiratoire** : les dioxines/furanes pouvant être absorbés sur des particules inhalées,
- ✓ **par la voie digestive** : l'exposition pouvant se faire par ingestion de poussières contaminées inhalées mais surtout par ingestion directe ou indirecte (à travers la chaîne alimentaire). L'ingestion directe (intentionnelle ou non) de ce type de composé est exceptionnelle. Un exemple est associé à la thèse selon laquelle le chef d'état Ukrainien Viktor Iouchtchenko aurait été empoisonné à la dioxine avec pour potentielle preuve, entre autres, son visage abîmé par ce qui semble être de la chloracné (cf. symptômes liés à l'exposition aux dioxines/furanes décrits dans la partie 1.3)).

La voie d'exposition digestive reste prépondérante (90 %) par rapport à la voie respiratoire qui est plus mineure (10 %). Ceci est dû à leur forte affinité pour les graisses augmentant ainsi leur concentration dans la chaîne alimentaire de l'Homme. Les dioxines/furanes se retrouvent dans les aliments riches en graisse comme les poissons, les crustacés, le lait et les œufs. En raison de leur faible capacité de transfert vers les tissus végétaux, les graisses végétales sont moins contaminées. A titre d'exemple, la répartition estimée par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) des différentes catégories d'aliments exposant par la voie alimentaire les Hommes aux dioxines/furanes pour les années 1999 et 2005 est donnée sur la **Figure I-3**.

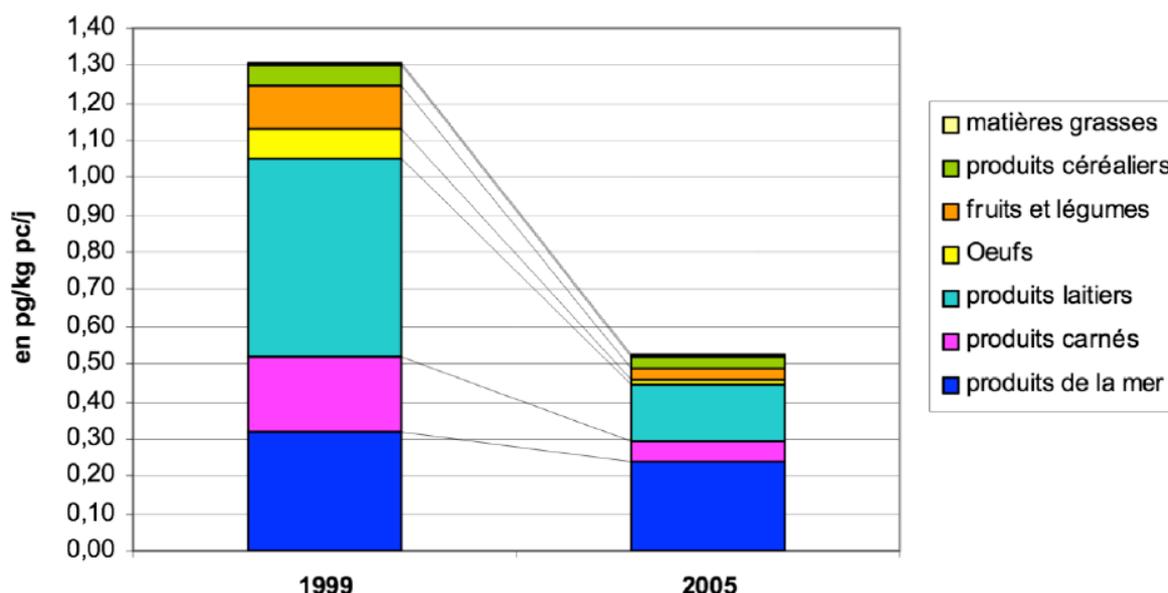


Figure I-3 : Niveaux d'exposition (estimés, en pg/kg pc/j : picogrammes par kilogramme de poids corporel par jour) aux dioxines/furanes de la population en France en 1999 et 2005 pour les 7 classes d'aliments[36]

Ces répartitions montrent que ce sont les produits de la mer et les produits laitiers qui contribuent à la majeure partie de l'exposition aux dioxines/furanes en France (pour les années 1999 et 2005). Ces taux d'exposition de la population aux dioxines et furanes, par secteur alimentaire, change d'un pays à un autre.[37] Aux Etats-Unis, par exemple, le secteur alimentaire contribuant le plus à l'exposition aux dioxines/furanes est celui de la production de viande avec 32,2 % de l'exposition.[38] Les teneurs maximales de dioxines/furanes dans les aliments (viandes, poissons, produits laitiers, œufs...) sont fixées par le règlement n° 2375/2001/CE.[39] Ces teneurs maximales ont été adaptées, en 2006 (règlement n° 1881/2006/CE) pour tenir compte des évolutions du Codex Alimentarius créé en 1963 par

l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO pour Food and Agriculture Organization of the United Nations) et l'OMS.[40]

3.4) Présence des dioxines/furanes en France

Le CITEPA évalue les quantités de dioxines émises en France. La **Figure I-2** permet de constater l'évolution de ces émissions entre les années 1990 et 2014.[15, 16] Tous les secteurs (transformation énergie, industrie manufacturière, résidentiel/tertiaire, agriculture/sylviculture, transport routier et autres transports) contribuent aux émissions dans des proportions variables. Une tendance générale montre que les répartitions par secteur sont très différentes entre 1990 et 2013. Les proportions des émissions liées aux industries tendent à diminuer aux profits de celles provoquées par les secteurs résidentiel/tertiaire et les transports routiers.

En ce qui concerne l'industrie manufacturière, la baisse fait suite, d'une part, aux progrès réalisés par les incinérateurs de déchets non dangereux sans récupération d'énergie et dangereux avec des mises en conformité progressives et, d'autre part, à la part croissante de l'incinération de déchets non dangereux avec récupération d'énergie. Des techniques de réduction ont été mises en application pour respecter les valeurs limites définies dans les arrêtés du 25 janvier 1991 et du 20 septembre 2002 relatifs aux déchets non dangereux.[41] Une réduction de plus de 99,9 % des émissions de cet ensemble de sources est observée entre 1990 et 2013. L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux déchets dangereux a permis quant à lui une réduction de 85 % des émissions liées à l'incinération des déchets industriels dangereux entre 1990 et 2013.[42]

3.5) Réglementation en vigueur sur les émissions de dioxines/furanes

Face à la présence des dioxines/furanes dans l'environnement et à la toxicité de ces molécules, des mesures ont été prises pour limiter leur propagation à la source. Dans le but de limiter ces rejets et limiter les risques pour les populations, une entente à l'échelle nationale, européenne et même mondiale est nécessaire. Au niveau international, deux textes majeurs sont recensés à ce sujet : le protocole d'Aarhus et la convention de Stockholm. Au niveau européen, les directives 2000/76/CE et 2010/75/UE sont appliquées. En France, les Plans Nationaux Santé Environnement (PNSE) sont de rigueur.

3.5.1) Protocole d'Aarhus

Ce texte date de juin 1998 et entre dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière longue distance sous l'égide de la Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-NU). Ce protocole a pour objectif de contrôler, réduire et/ou éliminer les émissions de 16 Polluants Organiques Persistants (POP) pouvant être d'origine industrielle comme les dioxines, les PolyChloroBiphényles (PCB) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les émissions de tous ces composés doivent rester à un niveau inférieur à celui de 1990. Ce texte a été ratifié par la France le 25 juillet 2003 et est entré en vigueur le 23 septembre 2003.[43]

3.5.2) Convention de Stockholm

La convention de Stockholm est un accord international visant à interdire certains produits polluants et ce, suite à la prise de conscience de certains gouvernements de la nécessité de trouver un accord international pour lutter contre les émissions de POP. Ces dits polluants regroupent des pesticides (aldrine, dieldrine, chlordane, heptachlore...), des composés industriels à base de benzène (hexachlorobenzène (HCB) et PCB) et des sous-produits de processus de combustion et de production industrielles (les dioxines et furanes).

La convention a été signée par 90 états, dont la France, le 23 mai 2001 dans la ville éponyme. Elle est entrée en vigueur le 17 mai 2004 après avoir obtenu les 50 ratifications nécessaires. Désormais, cette convention compte 152 signataires.[44]

Les objectifs de la convention sont multiples. Le principal est de protéger la santé humaine et l'environnement des effets néfastes des POP. Elle promeut la responsabilité partagée et la coopération entre les parties dans le commerce international de certains produits chimiques dangereux. Elle contribue également à l'utilisation écologiquement rationnelle de ces produits chimiques dangereux tout en facilitant l'échange d'informations sur leurs caractéristiques, en instituant un processus national de prise de décision sur leurs importations/exportations en assurant la diffusion de ces décisions aux parties.

3.5.3) Directive 2000/76/CE

Au niveau européen, la directive 2000/76/CE visant l'incinération des déchets, fixe la valeur limite à $0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ pour les émissions de dioxines/furanes. Cette valeur limite est conservée pour les deux arrêtés du 20/09/2002 portant sur l'incinération des déchets

dangereux et sur l'incinération des déchets non dangereux (transcription de la directive 2000/76/CE). Ces textes fixent également les conditions de combustion à respecter pour limiter au maximum la formation de dioxines/furanes. Pour cela, la température d'incinération doit être de 850 °C pendant un minimum de deux secondes avec un taux de dioxygène de 11 %. Si la teneur en substances organiques halogénées dépasse 1 % (exprimé en chlore), la température doit être fixée à 1100 °C pendant au moins deux secondes. La mesure de la température doit être réalisée en continue. Cette directive est le résultat de la révision de la directive 89/369/CEE du conseil datant du 8 juin 1989 et concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance des installations nouvelles d'incinération des déchets municipaux[39] et de la directive 89/429/CEE du conseil datant du 21 juin 1989 et concernant la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations existantes d'incinération des déchets municipaux.[40]

3.5.4) Directive 2010/75/UE

Ce texte du parlement européen et du conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (Industrial Emission Directive (IED)) correspond à la fusion des sept directives relatives aux sources fixes, y compris la directive 2000/76/CE sans en modifier ses Valeurs Limites d'Emissions (VLE). Par ailleurs, la directive 2010/75/UE prévoit la définition et la mise en œuvre des meilleures technologies disponibles (MTD) pour une trentaine de secteurs industriels, y compris pour le secteur de l'incinération des déchets. Ces MTD qui sont potentiellement plus ambitieuses que les exigences de la directive 2000/76/CE sont listées dans un document dit BREF (Best available technologies REference document) dont celui relatif à l'incinération est en révision depuis 2014. La directive 2010/75/UE est la plus applicable, elle définit les règles en vue de prévenir et de réduire la pollution dans l'air, l'eau et le sol. Son but est également d'éviter de produire des déchets provenant des grandes installations industrielles. Elle prévoit de tenir compte du bilan écologique complet des installations afin d'éviter le transfert de pollution d'un milieu (air, eau ou sol) vers un autre. Il convient d'accorder la priorité à la prévention de la pollution en intervenant à la source et en assurant une utilisation et une gestion prudentes des ressources naturelles.[45]

Le **Tableau I-6** recense les valeurs limites d'émissions dans l'air réglementaires pour les installations d'incinération de déchets selon cette directive.

Tableau I-6 : Valeurs limites d'émissions totales pour les polluants présents dans les émissions d'incinération de déchets suivant la directive IED 2010/75/UE

Polluants	Seuils (mg/Nm³) (a)
Valeurs limites moyennes d'émissions journalières	
Poussières totales	10
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur, exprimées en carbone organique total (COT)	10
Chlorure d'hydrogène (HCl)	10
Fluorure d'hydrogène (HF)	1
Dioxyde de soufre (SO ₂)	50
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) (b)	200
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) (c)	400
Valeurs limites moyennes d'émissions sur 30 minutes	
Poussières totales	30
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur, exprimées en carbone organique total (COT)	20
Chlorure d'hydrogène (HCl)	60
Fluorure d'hydrogène (HF)	4
Dioxyde de soufre (SO ₂)	200
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO ₂) (b)	400
Valeurs limites moyennes d'émissions sur une période comprise entre 30 minutes et 8 heures	
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
Dioxines et furanes	0,1.10 ⁻⁶

(a) Toutes les valeurs limites d'émission sont calculées à une température de 273,15 K, à une pression de 101,3 kPa et après correction en fonction de la teneur en vapeur d'eau des gaz résiduaires. Elles sont normalisées pour une teneur en dioxygène des gaz résiduaires de 11 %.

(b) Ces valeurs sont exprimées pour les installations d'incinération des déchets existantes dont la capacité nominale est supérieure à six tonnes par heure ou pour les nouvelles installations d'incinération des déchets.

(c) Cette valeur est exprimée pour les installations d'incinération des déchets existantes dont la capacité nominale est inférieure ou égale à six tonnes par heure.

3.5.5) Les Plans Nationaux Santé Environnement (PNSE)

En France, le gouvernement a mis en place trois PNSE de quatre ans chacun. Le premier, mis en place en juin 2004, concernait les années 2004-2008. Le second, lancé le 10 juillet 2009, était prévu pour la période 2009-2013 et le troisième adopté pour la période 2015-2019. Ces plans visent, entre autres, à permettre la réduction de 30 % des émissions de particules PM_{2,5} (particules possédant un diamètre inférieur à 2,5 µm) et de certains composés tels que l'Argon (Ar), le mercure (Hg), les HAP, le benzène, le perchloroéthylène et les dioxines/furanes.

Les émissions des POP (comme les dioxines/furanes) sont données et classées par le Registre Français des Emissions Polluantes (IREP) pour l'ensemble des émissions dans tous les compartiments de l'environnement.[46] Ce registre permet l'utilisation des données référencées pour réduire les émissions des polluants par l'industrie, améliorer la qualité de l'air et prouver le respect de la France face à ses engagements européens et internationaux.

Comme mentionné précédemment, l'un des secteurs majoritairement responsable de la production des dioxines/furanes est l'incinération des déchets. Ainsi, ces émissions disposent de réglementations particulières dans le but de respecter les diminutions d'émissions imposées par les textes exposés dans les paragraphes précédents. Cette surveillance des rejets consiste à mesurer le taux moyen de polluants sur une période d'échantillonnage de six à huit heures. Cette mesure des dioxines/furanes doit être réalisée par un organisme accrédité par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) au moins deux fois par an. Ces mesures sont réalisées tous les trois mois lors de la première année d'exploitation.

Le dernier texte en vigueur est l'Arrêté du 18 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.[42]

4) Incinération des déchets

4.1) Incinération des déchets en France

La gestion des déchets est un problème majeur de notre société de consommation. La France a produit 345 millions de tonnes de déchets en 2012 dont 247 millions pour le secteur de la construction, 64 millions pour les activités économiques en-dehors de la construction, 30 millions pour les ménages et les 4 millions restants concernent les collectivités.

Selon l'ADEME, la production des déchets ménagers et assimilés (DMA) fait l'objet d'un suivi depuis de nombreuses années, d'abord à travers l'observation des installations de traitement puis, à partir des enquêtes sur la collecte des déchets.[47] Les déchets ménagers représentent environ 80 % des DMA, le reste étant des déchets de petites entreprises ou d'administrations, collectés en même temps que les déchets ménagers. Les déchets ménagers se décomposent en ordures ménagères (OM), collectées auprès des ménages, en porte-à-porte ou en apport volontaire et en déchets collectés en déchèterie (hors déblais et gravats) ou par des collectes spécifiques d'encombrants. En 2012, selon Eurostat, chaque Français produisait 458 kg de déchets ménagers.[48] Après une période de croissance régulière des ordures ménagères produites par habitant jusqu'en 2000, celles-ci reculent au rythme annuel de 1,1 % entre 2000 et 2011, grâce aux efforts de prévention et à la réorganisation de la collecte. Ce recul s'accroît entre 2011 et 2013, atteignant environ 5 % en deux ans. Malgré cette prise de conscience générale des Français auprès du développement du tri et de la valorisation des déchets, il subsiste toujours et inévitablement une fraction de déchets ménagers à traiter dans le respect de la protection de l'environnement et des êtres vivants.

Parmi les différents procédés actuels de valorisation des déchets ménagers, l'incinération est le premier mode de traitement des déchets utilisé en France en 2013 (34 %). Cette technique peut être adaptée à tous les types de déchets contrairement aux autres techniques et permet de diminuer les déchets jusqu'à 90 % en termes de volume. Cette technique de valorisation énergétique permet également la production de chaleur et d'électricité. D'autres techniques de valorisation sont également utilisées telles que la mise en décharge (28 %), le recyclage (21 %) et le compostage (17 %).[48]

La France se situe au 12^{ème} rang européen en termes de place tenue pour l'incinération dans le traitement des ordures ménagères.

Quelques chiffres clés concernant l'incinération en France sont reportés ci-dessous[48–50] :

- ✓ 127 incinérateurs sont disponibles en France en 2012, ce qui correspond à un tiers du parc européen,
- ✓ le volume annuel de fumées rejetées dans l'atmosphère est évalué à 67 milliards de m³ pour l'année 2014,
- ✓ la quantité annuelle (2014) de mâchefers (résidu solide de la combustion du charbon ou du coke) produits avoisine les 3,3 millions de tonnes. Environ 70 % sont traités sur des Installations de Maturation et d'Elaboration (IME). Les 30 % restants sont soit valorisés, soit éliminés en installation de stockage de déchets non dangereux,
- ✓ la valorisation énergétique de ce type de traitement peut être thermique, [par l'alimentation du réseau de chauffage urbain ou distribuer à des entreprises et/ou établissements publics (avec un rendement pouvant atteindre 90 %)], électrique, [par transformation en électricité à l'aide d'un turboalternateur (avec un rendement pouvant atteindre 35 %)] ou cogénérative, c'est-à-dire, thermique et électrique (avec un rendement pouvant atteindre 80 %),
- ✓ les rejets annuels de CO₂ des incinérateurs français sont équivalents aux rejets de 2,3 millions de voitures. Ceci est en tendance décroissante et ne représente qu'une faible part des émissions de gaz à effet de serre (2 % environ pour la France),
- ✓ le coût moyen de l'incinération de déchets est de 94 € TTC/tonne de déchets en 2010, en incluant la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP).

Cette opération de traitement des déchets peut être à l'origine de la formation de dioxines/furanes. Une succincte description de ce type de procédé est présentée ci-dessous.

4.2) Principe de fonctionnement d'une usine d'incinération de déchets ménagers

Le procédé d'une Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) repose sur la combustion sous excès d'air (excès de dioxygène). L'usine doit être composée d'un four pour la combustion, d'une chaudière pour la récupération de la chaleur et d'un système de traitement des fumées.

L'incinération permet une décomposition d'environ 70 à 80 % des matières incinérées, le reste (entre 20 et 30 %) se trouve alors sous forme de mâchefers, de fumées épurées, de

métaux ferreux et non ferreux, de cendres volantes et même de résidus liquides suivant les installations.

La majorité des UIOM est conçue selon le même modèle, quelques modifications peuvent toutefois subsister dans les systèmes de filtration et/ou de dépollution. La **Figure I-4** représente les différentes parties d'une UIOM.[51]

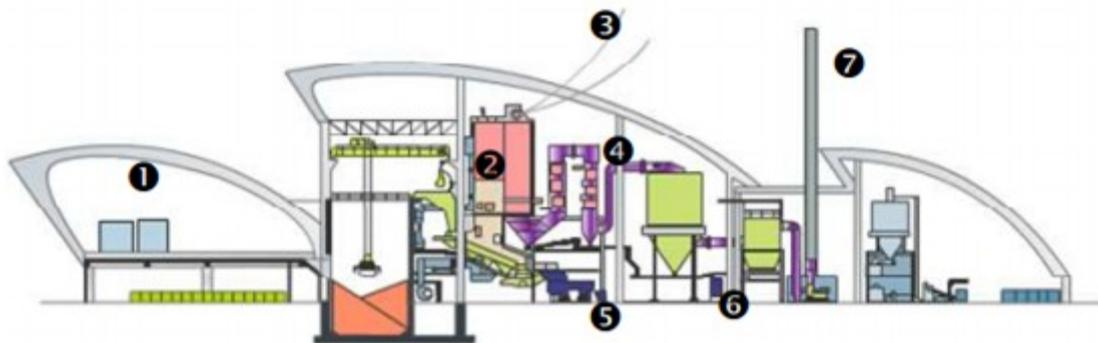


Figure I-4 : Schéma de l'installation d'une UIOM comprenant une fosse de réception des déchets (1) équipée d'un système d'alimentation du four, d'un four (2), d'une chaudière (3), d'un système d'épuration des produits de combustion (4, 5, 6) et d'une cheminée (7)[52]

Le cycle de combustion est d'environ une heure et se décompose en trois phases : le séchage, la combustion et l'extinction/évacuation des résidus solides (mâchefers). Afin de valoriser la production de chaleur, les gaz de combustion quittent la chambre de combustion à une température de l'ordre de 900 °C puis sont refroidis avant d'être épurés soit en récupérant une partie de leur chaleur dans la chaudière soit en effectuant une dilution à l'air ou à l'eau. Les vapeurs ainsi produites au niveau de la chaudière peuvent être valorisées par l'une des trois voies décrites précédemment (thermique, électrique ou cogénérative).

4.3) Matrice complexe d'effluents

Les effluents des UIOM sont complexes et sont composés de nombreux produits organiques, inorganiques, de poussières et de cendres volantes. Ainsi, comme précisé au début de ce chapitre, les dioxines/furanes ne sont pas les seuls produits rejetés dans l'atmosphère lors des processus d'incinération.

Une étude a recensé tous les Composés Organiques Volatils (COV) détectables à l'émission d'UIOM.[53] Au total, 250 composés ont été identifiés. Ils représentent 42 % du

bilan « Carbone Organique Total » (COT), les 58 % restant seraient formés de macromolécules d'hydrocarbures aliphatiques non identifiées.

A titre d'exemple, les composés qui ont été identifiés à l'émission du site d'incinération de déchets (lieu confidentiel) et les valeurs réelles à l'émission de ces composés détectés lors de la campagne de prélèvement réalisée au cours de cette thèse (cf. **chapitre V** pour plus de précisions) au mois de juin 2015 sont regroupés dans le **Tableau I-7**.

Tableau I-7 : Composés et valeurs réelles à l'émission du site d'incinération de déchets de la campagne de prélèvement réalisée le 2 juin 2015

Composés à l'émission	Valeurs réelles à l'émission (mg/m ³) *
Monoxyde de carbone (CO)	3,22
Carbone Organique Total (COT)	0,07
SO ₂	10,26
NO _x (NO et NO ₂)	73,65
HCl	15
HF	0,02
NH ₃	0
Poussières	0,54
Dioxines/furanes	0

* Les valeurs réelles sont normalisées pour une teneur en dioxygène des gaz résiduels de 11 %.

La composition des fumées à l'émission dépend du type de déchets incinérés. Le 2 juin 2015, il n'y avait pas de dioxines/furanes mesurés à l'émission.

4.4) Procédés de traitement existants pour la diminution des dioxines/furanes à l'émission

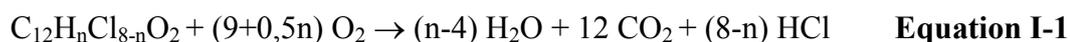
Différentes origines et voies de formation sont possibles quant à la présence de dioxines/furanes dans les émissions d'incinération. Ces composés peuvent déjà être présents dans les déchets ou être formés lors de la combustion de ces derniers et ce par synthèse homogène en phase gazeuse, par synthèse hétérogène ou par synthèse de novo comme présentées dans le paragraphe 2.1) de ce chapitre. Dans le but de minimiser au maximum ces possibilités de formation de dioxines/furanes, différents facteurs peuvent être optimisés lors

de l'incinération tels que : la température, le temps de résidence, le niveau de turbulence et l'excès de dioxygène.

Selon certains auteurs, l'élimination des dioxines et furanes peut avoir lieu à trois niveaux différents ; à la source, sur les poussières et sur les émissions gazeuses.[54–56] La mise en œuvre de mesures primaires de réduction des émissions se révèle insuffisante pour respecter les valeurs limites d'émissions réglementaires. Ainsi, la solution envisagée dans la quasi-totalité des cas est le traitement des fumées en fin de processus (dit « end-of-pipe » dans le milieu environnemental). Certains exemples utilisés à l'échelle industrielle sont présents dans les paragraphes ci-dessous.

4.4.1) Procédé Shell Dioxin Destruction System (SDDS)

Par exemple, l'entreprise CRI, branche catalyse du groupe Shell, utilise le « procédé Shell » (Shell Dioxin Destruction System (SDDS)) qui est une technologie à basse température pour la destruction des dioxines/furanes.[57–59] Son rapport coût-efficacité intéressant par rapport à d'autres technologies de contrôle des dioxines/furanes, conduit à son application dans le monde entier. Contrairement aux technologies basées sur l'adsorption, où les dioxines/furanes sont transférés à des particules solides, nécessitant un traitement ultérieur, ce type de procédé catalytique détruit les composés en une seule étape. Le cas précis du processus SDDS convertit les dioxines/furanes en un mélange de gaz non toxiques comme le montre l'**Equation I-1** :



Seule la présence de dioxygène et du catalyseur (breveté par Shell) sont nécessaires pour la destruction des dioxines/furanes.

La déchloration des dioxines/furanes dans les gaz d'incinération peut également être réalisée à 350 °C.[60]

4.4.2) Procédés de réduction sélective non catalytique (SNCR) et réduction sélective catalytique (SCR)

Deux types de procédés de réduction utilisés à la base pour diminuer la quantité de NO_x au sein des fumées permet de détruire par la même occasion les dioxines/furanes. Il s'agit de la réduction sélective non catalytique (SNCR) et de la réduction sélective catalytique (SCR).

Tous deux utilisent l'ammoniac (ou un dérivé comme l'urée) pour réduire les oxydes d'azote en azote moléculaire. La différence entre ces procédés réside dans la présence de catalyseur utilisé dans le second cas (oxyde métallique sur support TiO_2 ou Al_2O_3). Celui-ci réduit la température opératoire et la consommation de réactif, augmente le coût d'investissement mais élève sensiblement l'efficacité du processus en permettant la destruction simultanée des dioxines/furanes par oxydation grâce au dioxygène présent dans le mélange fumées-ammoniac. C'est l'utilisation du catalyseur sous forme de plusieurs lits qui rend la technique SCR, certes plus coûteuse mais surtout plus efficace que la technique SNCR. Dans les UIOM, seul le procédé SCR permet de réduire plus de 90 % des NO_x et de détruire simultanément plus de 99 % des dioxines/furanes.[61, 62]

4.4.3) Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif est également souvent utilisée. Le charbon, à très grande surface spécifique, piège les dioxines/furanes contenus dans les fumées ; il est ensuite récupéré dans des filtres et envoyé avec les résidus d'épuration des fumées (refioms) en centre de stockage des déchets (CSD) de classe 1 où il sera stabilisé avant stockage.

Le procédé SCR et l'adsorption sur charbon actif sont les deux techniques spécifiques généralement utilisées par les professionnels de l'incinération de déchets pour l'élimination de dioxines/furanes.

Le charbon actif peut également être utilisé dans un système DéDiox, par catalyse en voie humide. Dans ce cas, l'adsorbant est injecté en présence d'une substance oxydante telle que le peroxyde d'hydrogène. Les dioxines/furanes sont captés et détruits par effet catalytique sous l'action du charbon actif. Avec ce système, le taux d'abattement du niveau de dioxines/furanes peut atteindre 84 %.[63]

4.4.4) Autres technologies

D'autres technologies telles que le bombardement d'électron (utilisation d'un faisceau d'électron induit) permettant la dégradation et la destruction de molécules de dioxines/furanes gazeuses sont également expérimentées. Dans ce cas, les dioxines/furanes peuvent être décomposés en acides chloracétique, acétique et formique.[64] La combinaison d'une technologie plasma et de la catalyse semble également permettre la réduction du taux de dioxines/furanes.[65]

De tels systèmes sont actuellement effectifs. Par exemple, en Espagne, l'installation de différents systèmes a permis de réduire la quantité de dioxines émises à 0,029-0,037 ng/Nm³ en 2001 contre 44-111 ng/Nm³ en 1998.[64]

Toutefois, l'analyse en sortie d'incinérateur reste nécessaire afin de contrôler le taux de dioxines/furanes émis et assurer le respect du seuil des quantités émises par les différentes réglementations.

4.5) Mesures des dioxines/furanes à l'émission des unités d'incinération de déchets

Du fait de la toxicité reconnue des dioxines/furanes, des textes et des réglementations quant à leurs mesures à l'émission ont vu le jour depuis l'accident de Seveso en 1976. Pour rappel, la directive européenne 2010/75/UE fixe la valeur limite à 0,1 ng/Nm³ pour l'émission des dioxines/furanes en Europe. Ce seuil de détection, très bas, réclame aussi des normes de mesure internationales.

Dans cette partie, deux types de normes de mesure sont à citer ; la norme européenne EN 1948 appliquée en France et la norme Américaine Méthode 23 : US EPA23.

La norme EN 1948 adoptée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) le 27 décembre 1996, fixe, dans différentes parties, les conditions et les règles pour le prélèvement sur site (partie 1 : EN 1948-1), l'extraction et la purification des échantillons après adsorption (partie 2 : EN 1948-2), l'analyse permettant d'identifier et quantifier chaque congénère toxique (partie 3 : EN 1948-3). Deux autres parties ont été ajoutées à cette norme, la première en 2010 (modifiée en 2013) traitant le prélèvement et l'analyse des PCB de type dioxines (partie 4 : EN 1948-4) et la seconde, en 2015, traitant du prélèvement à long terme de dioxines/furanes et PCB (partie 5 : EN 1948-5). Cette norme a été mise au point pour la mesure des dioxines/furanes à l'émission de sources fixes afin de mesurer des concentrations de l'ordre de 0,1 ng TEQ.Nm⁻³. Les différentes parties de cette norme sont expliquées en détails dans les thèses de M. Mercury[51] et L. Bonvalot[63].

La norme américaine, également décrite dans les thèses citées précédemment, fixe, au même titre que la norme européenne, les taux de dioxines/furanes en sortie de sources fixes.

Dans le cas de ces deux normes, les prélèvements se font manuellement pour une durée de six à huit heures. La tendance actuelle est de se diriger vers des prélèvements plus longs, en semi-continu et en temps réel.

4.6) Appareils de prélèvement

Des recherches ont été faites/sont en cours sur les dispositifs de prélèvement des dioxines/furanes et des appareils commerciaux ont vu le jour afin d'augmenter le temps d'échantillonnage par rapport aux prélèvements « manuels » et bi-annuel réalisés sur une faible échelle de temps. Ces dispositifs en continu ou semi-continu permettent un échantillonnage à plus long terme et donnent une quantité moyenne représentant plus précisément les quantités réelles de dioxines et furanes émises. Ces dispositifs permettent un prélèvement isocinétique, durant une période de 14 à 28 jours, avec des procédures d'analyse différées en laboratoires accrédités. L'avantage de ces systèmes de prélèvement est de se rapprocher des taux de dioxines/furanes effectivement émis et d'accumuler en cas d'émissions faibles.[66, 67]

Les concentrations de dioxines/furanes mesurées varient entre 0,0001 et 10 ng.TEQ/Nm³. La plage de mesure vérifiée et certifiée varie entre 0 et 0,2 ng.TEQ/Nm³. Ce type d'appareil permet de déterminer en amont et en aval les taux d'émission des différents systèmes de traitement de fumées comme les électrofiltres. Des études réalisées montrent également que les résultats donnés par ce type d'appareil sont comparables à ceux de la norme EN 1948. Il faut toutefois noter que le mode de prélèvement de ces techniques n'est pas certifié par la partie prélèvement de cette norme (EN 1948-1), même si les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparables. Les prélèvements en semi-continu ont été référencés pour une utilisation sur le terrain dans les textes de loi avant la sortie d'une norme adaptée.[68]

Différents dispositifs commerciaux ont vu le jour. Il s'agit de dispositifs de type AMESA pour *Adsorption Method for Sampling of Dioxins and Furans*, DMS pour *Dioxin Monitoring System* et DECS pour *Dioxin Emission Continuous Sampler* fabriqués par Becker Messtechnik GmbH (Allemagne), Monitoring System GmbH (Autriche) et TCR Tecora (Italie), respectivement.

Le principe de fonctionnement de l'AMESA repose sur la méthode de la sonde refroidie, c'est-à-dire qu'une sonde refroidie à une température inférieure à 50°C est utilisée pour extraire une partie des gaz de la cheminée de manière isocinétique.[69] Les dioxines et furanes présents dans le gaz, les poussières et les condensats sont adsorbés dans une cartouche spécifique contenant un substrat composé de laine de quartz et de résine XAD-2. La cartouche d'adsorbant contenant les dioxines/furanes est ensuite envoyée au laboratoire d'analyse.

Le dispositif DMS utilise la méthode de dilution. Pour cela, le gaz est prélevé à travers une sonde chauffée puis rapidement refroidie à des températures inférieures à 40 °C dans une chambre de mélange à l'aide d'air séché. L'appareil DMS est composé d'une sonde, d'un filtre à particules et d'une cartouche de mousse de polyuréthane pour l'adsorption des dioxines/furanes.[70]

Le dispositif DECS est un système permettant de collecter les gaz à l'émission des sources fixes de manière isocinétique, automatique et contrôlée. Il peut être utilisé pour la mesure des dioxines et des furanes en continu pour des prélèvements de 6 heures jusqu'à 6 semaines. Il est basé sur la méthode avec filtre et condenseur en utilisant un adsorbant solide conformément à la norme EN 1948-1.[71]

En France, les techniques de prélèvement en semi-continu ont commencé à être utilisées au début des années 2000 pour réaliser des mesures de dioxines/furanes à l'émission des incinérateurs de déchets (AMESA, DMS et DECS). Les arrêtés du 3 août 2010 modifiant les arrêtés du 20 septembre 2002 requièrent la mise en place d'équipements de mesure de dioxines/furanes en semi-continu. En 2016, l'ensemble du parc d'incinération français utilise ces équipements. Une norme est en cours d'élaboration avec un document technique proposé en 2015, il s'agit du texte CEN/TS 1948-5.[72]

5) Orientation vers les polychlorobenzènes

Au niveau pratique, les tests d'adsorption en laboratoire se font grâce à un équipement de thermogravimétrie dont le principe est détaillé en **Annexe 1**. Cet appareil n'est pas équipé pour travailler directement avec les dioxines/furanes. En effet, les conduites en inox représentent des sites d'adsorption pour ces composés perturbant l'adsorption et posant problème pour notre étude. De plus, la plupart des dioxines/furanes ont des pressions de vapeur saturante trop faibles et sont solides à température ambiante. L'appareil de thermogravimétrie devrait être équipé pour permettre la sublimation de ces molécules et ainsi pouvoir réaliser l'adsorption en phase gaz. L'appareil utilisé présent au laboratoire ne le permet pas. D'autres types de molécules possédant des pressions de vapeur saturante plus élevées que celles des dioxines/furanes, étant liquide à température ambiante et ainsi pouvant être entraînées en phase gaz ont été employés.

5.1) Choix des composés de substitution aux dioxines/furanes

Notre choix s'est orienté vers les (poly)chlorobenzènes. Ces composés sont souvent utilisés en tant que molécules de substitution des dioxines/furanes en raison de leurs compositions chimiques proches.[73–79] Par exemple, entre autres, Bell *et al.* ont effectué une étude sur le chlorobenzène, le 2-chlorotoluène, le 1,3-dichlorobenzène et le 2-chloroanisole comme molécules modèles de dioxines/furanes dans le but de déterminer les facteurs influençant les caractéristiques d'adsorption de ces composés sur les carbones poreux.[73] Selon cette étude, les (poly)chlorobenzènes et les (poly)chlorophénols peuvent être utilisés en tant que molécules modèles pour l'adsorption des dioxines/furanes en raison de leurs similitudes en terme de composition chimique. Inoue *et al.* ont quant à eux réalisé une étude sur l'optimisation des traitements d'adsorbants à base de carbone pour l'adsorption de composés organochlorés.[79] Dans cette étude, le 1,2,3,4-tetrachlorobenzène a été utilisé en tant que substituant de la 1,3,6,8- tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine.

Il est également important de noter que les (poly)chlorobenzènes sont des précurseurs chlorés pour la formation des dioxines/furanes et des sous produits de réactions de ces dernières. Ces polychlorobenzènes sont donc également présents dans les émissions d'usine d'incinération de déchets et même en quantité plus importantes (ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$) que les dioxines/furanes.[53] Ainsi, la sélection de ce type de composés représente un avantage supplémentaire à leur étude.

5.2) Généralités

Les polychlorobenzènes font partie de la famille des Composés Organo-Chlorés Volatils. Ce sont des composés aromatiques halogénés de formule chimique brute $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Cl}_n$ (avec n , le nombre d'atomes de chlore) constitués d'un seul noyau benzénique substitué par un ou plusieurs atome(s) de chlore comme représenté en **Figure I-5**.

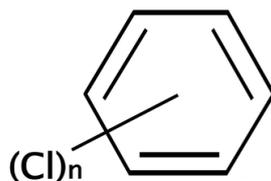


Figure I-5 : Formule semi-développée du (poly)chlorobenzène

Le chlorobenzène a été préparé pour la première fois en 1851 par réaction entre le phénol et le pentachlorure de phosphore. Ce composé est connu pour avoir servi au début du XX^e siècle et durant la première guerre mondiale à fabriquer la mélinite (acide picrique), un explosif très puissant utilisé à l'époque.

De nos jours, il est produit par chloration catalysée du benzène (le catalyseur étant le chlorure ferrique, stannique ou alumineux), donnant un mélange de chlorobenzène, dichlorobenzène et d'autres corps chimiques proches. Ces produits sont ensuite séparés par distillation puis cristallisation.

Les polychlorobenzènes sont des substances considérées comme nocives et sont à manipuler avec précaution. Dans le cas du chlorobenzène, la limite d'exposition professionnelle est fixée en France à 10 ppm, soit 46 mg/m³ d'air.[10]

Dans le cas du 1,2-dichlorobenzène, qui est le composé le plus utilisé au cours de cette thèse, les valeurs limites d'exposition professionnelles sont fixées en France à 20 ppm pour 8 heures d'exposition et 50 ppm à court terme (c'est-à-dire, pour 15 minutes d'exposition au maximum).[80]

5.3) Pressions de vapeur saturante

L'un des paramètres clés pour l'adsorption en phase gaz est la pression de vapeur saturante du composé à adsorber. Dans l'idéal, les molécules substituant les dioxines/furanes doivent posséder une pression de vapeur saturante plus élevée que ces dernières. Les pressions de vapeur saturante des dioxines/furanes sont très faibles : entre 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ Pa (cf. **Tableau I-3**). Tous les polychlorobenzènes possèdent des pressions de vapeur saturante supérieures à cette gamme comme en témoigne quelques exemples présents dans le **Tableau I-8**.

Tableau I-8 : Pressions de vapeur saturante pour les polychlorobenzènes[81]

Chlorobenzène	Pressions de vapeur saturante (Pa) à 25 °C
1,2-dichlorobenzène	187,4
1,3-dichlorobenzène	257,1
1,4-dichlorobenzène	136,0
1,2,3-trichlorobenzène	14,12
1,2,4-trichlorobenzène	35,5
1,3,5-trichlorobenzène	20,5
1,2,3,4,-tétrachlorobenzène	4,76
Pentachlorobenzène	0,2089

Ces pressions de vapeur saturante largement plus élevées que celles des dioxines/furanes (pouvant aller jusqu'à un facteur 10^{10}) expliquent le fait que les polychlorobenzènes soient considérés comme des composés organiques semi-volatils contrairement aux dioxines/furanes.

Pour notre étude, le 1,2-dichlorobenzène a été sélectionné car cette molécule possède les mêmes positions des atomes de chlore que la 2,3-DCDD qui est une des molécules qui a été étudiée lors des thèses précédentes.[51, 55, 63] La 2,3-DCDD a été sélectionnée car elle possède deux atomes de chlore en même position sur un cycle benzénique que la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD).

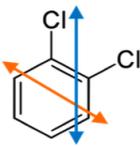
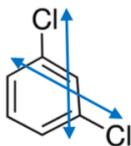
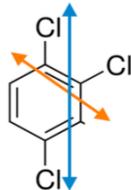
Pour simuler la 1,2,3,4-TCDD, autre molécule étudiée lors des thèses précédentes en raison de sa présence en grande quantité dans les fumées d'incinération de déchets, le 1,2,3,4,-tétrachlorobenzène avait été envisagé dans un premier temps. Notre choix s'était porté sur ce composé pour la même raison que précédemment ; c'est-à-dire la similitude de position des atomes de chlore avec la 1,2,3,4-TCDD. Toutefois, le 1,2,3,4,-tétrachlorobenzène est solide à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 42-47 \text{ °C}$). Ainsi, notre choix s'est orienté vers le 1,2,4-trichlorobenzène pour « singer » la 1,2,3,4-TCDD. Malheureusement, nous le verrons dans le **chapitre IV** consacré à l'étude de l'adsorption en phase gaz des polychlorobenzènes, la cinétique d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène est trop lente. L'étude de l'adsorption de cette molécule en mode dynamique n'a pu être envisagée.

Ainsi, deux alternatives ont été mises en œuvre. La première a été la modification du mode d'adsorption, c'est-à-dire la réalisation des tests d'adsorption en mode statique évitant ainsi la consommation de diazote (gaz vecteur et gaz de dilution) nécessaires pour les tests d'adsorption en mode dynamique. La seconde s'est portée sur l'étude d'un autre adsorbat, plus volatil. Dans ce cas, l'utilisation du 1,3-dichlorobenzène (isomère du 1,2-dichlorobenzène) a été envisagée dans le but d'étudier l'influence de la position du chlore sur

les propriétés d'adsorption par comparaison avec les résultats obtenus dans le cas du 1,2-dichlorobenzène.

Les principales caractéristiques des polychlorobenzènes utilisés au cours de cette thèse sont présentées dans le **Tableau I-9**.

Tableau I-9 : Formules, dimensions, pressions de vapeur saturante et points d'ébullition des adsorbats utilisés au cours de la thèse

Noms adsorbats	1,2-dichlorobenzène	1,3-dichlorobenzène	1,2,4-trichlorobenzène
Dimensions [82]	 $d = 7,4 \text{ \AA}$ $D = 8,6 \text{ \AA}$	 $D = d = 8,6 \text{ \AA}$	 $d = 7,4 \text{ \AA}$ $D = 9,8 \text{ \AA}$
Pressions de vapeur saturante à 20 °C (Pa) [81]	134	185	24
Points d'ébullition (°C) [10]	181	173	214

6) Conclusions

De nos jours, bien que les réglementations et les progrès technologiques aient permis une diminution considérable des concentrations des dioxines/furanes à l'émission des incinérateurs, une méthode permettant l'identification et la quantification de ces composés en temps réel reste nécessaire. En effet, les taux de dioxines/furanes à l'émission varient grandement et rapidement lors des phases transitoires des procédés d'incinération (comme la remise en route des brûleurs) et selon les déchets brûlés. Actuellement, aucun système de prélèvement ne permet un suivi en temps réel des émissions de dioxines/furanes. Les techniques ponctuelles (prélèvement de six à huit heures) ne sont réalisées que deux fois par an, alors que les techniques de prélèvement en semi-continu ne permettent pas une réaction et une intervention rapide en cas d'augmentation subite du taux de dioxines/furanes. Dans ces deux cas, les méthodes pour analyser les dioxines/furanes sont onéreuses et lentes. Il convient donc de mettre au point des méthodes moins coûteuses et plus rapides permettant l'analyse en

pratique courante d'un grand nombre d'échantillons et l'obtention d'informations fiables sur la présence de ces composés en sortie de cheminées.

En réponse aux besoins de maîtriser en « temps réel » les rejets de dioxines/furanes en sortie d'UIOM, ces travaux visent, *in fine*, à mettre en ligne un dispositif d'adsorption/désorption thermique couplé à un spectromètre de masse pour l'analyse des dioxines/furanes. L'enrichissement sera réalisé sur des adsorbants sélectifs pour diminuer les procédures de purification et d'extraction des molécules. Cette thèse est axée sur l'étude de ces adsorbants et plus particulièrement sur l'étude de leurs propriétés d'adsorption de (poly)chlorobenzène/dioxines et furanes. Le reste du manuscrit sera consacré à la description des synthèses et des caractérisations de ces matériaux adsorbants et à leur mise en forme. Enfin, l'étude de leurs propriétés d'adsorption des composés chlorés sera explicitée.

7) Références bibliographiques

- [1] USEPA, Combustion Emissions Technical Resource Document (CETRED), *Off. Res. Dev. Wash. DC*, 1994.
- [2] USEPA, Health Assessment document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds, *Off. Res. Dev. Wash. DC*, 1994.
- [3] G. McKay, *Chem. Eng. J.*, vol. 86, p. 343-368, 2002.
- [4] J. D. Atkinson, P. C. Hung, Z. Zhang, M. B. Chang, Z. Yan, M. J. Rood, *Chemosphere*, vol. 118, p. 136-142, 2015.
- [5] L. Do, T. H. Xuan, S. Lundstedt, P. Haglund, *Anal. Methods*, vol. 5, p. 1231-1237, 2013.
- [6] M. Vallejo, M. F. S. Roman, I. Ortiz, A. Irabien, *Chemosphere*, vol. 118, p. 44-56, 2015.
- [7] M. E. Pandelova, D. Lenoir, A. Kettrup, K. Schramm, *Env. Sci. Technol.*, vol. 39, p. 3345-3350, 2005.
- [8] M. Van den Berg, L. S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R. E. Peterson, *Toxicol. Sci.*, vol. 93, p. 223-241, 2006.
- [9] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 247-256, 2004.
- [10] INERIS, *Fiche Données Toxicologiques et Environnementales des Substances Chimiques*, 2006.
- [11] P. Le Cloirec, A. Laplanche, *Tech. Ing. J3935*, p. 1-13, 2005.
- [12] WHO, Health criteria for polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans, IPCS International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation, Geneva, p. 1997.
- [13] A. Deloraine, A. Zeghnoun, F. Rouvière, S. Cordier, D. Bard, M. Schnepf, M. Fraisse, Etude sur les dioxines et les furanes dans le lait maternel en France, 2000.
- [14] INSERM, Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé?, *Expert. Collect. Éditions Inserm*, p. 406, 2000.
- [15] CITEPA, Rapport national d'inventaire, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France-Séries sectorielles et analyses étendues, 2015.
- [16] CITEPA, Air et Climat, Polluants organiques persistants, 2015.
- [17] K. Everaert, J. Baeyens, *Chemosphere*, vol. 46, p. 439-448, 2002.
- [18] B. R. Stanmore, *Chemosphere*, vol. 47, p. 565-573, 2002.
- [19] B. D. Eitzer, R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 1396-1401, 1989.
- [20] H. Kaupp, J. Towara, *Atmos. Env.*, vol. 28, p. 585-593, 1994.
- [21] R. Podoll, H. Jaber, T. Mill, *Env. Sci. Technol.*, vol. 20, p. 490-492, 1986.
- [22] E. S. C. Kwok, *Env. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 1591-1598, 1995.
- [23] R. Podoll, *Env. Sci. Technol.*, vol. 20, p. 490-492, 1986.
- [24] R. Atkinson, *Sci. Total. Env.*, vol. 104, p. 17-33, 1991.
- [25] J. K. Friesen, J. Vilks, D.C.G. Muir, *Chemosphere*, vol. 20, p. 27-32, 1990.
- [26] G. H. Eduljee, *Chemosphere*, vol. 16, p. 1095-1104, 1987.
- [27] G. Miller, *Chemosphere*, vol. 18, p. 1365-1374, 1989.
- [28] M. Tysklind, A. Carey, C. Rappe, G. Miller, *Organohalogen Compd.*, vol. 8, p. 293-296, 1992.
- [29] R. K. Puri, Y. Quiping, C. E. Orazio, A. F. Yanders, A. Kapila, S. Cerlesi, S. Facchetti, *Organohalogen Compd.*, vol. 9, p. 187-189, 1992.

- [30] D. Pautsenbach, R. J. Wenning, V. Lau, N. W. Harrington, D. K. Rennix, A. H. Parsons, *J. Toxicol. Env. Health*, vol. 36, p. 103-149, 1992.
- [31] K. H. Hoffman, E. Polnisch, H. Freisel, H. Mach, M. Schubert, *Organohalogen Compd.*, vol. 9, p. 93-96, 1992.
- [32] P. Adriaens, D. Grbic-Galic, *Chemosphere*, vol. 29, p. 2253-2259, 1994.
- [33] R. Lohmann, K. C. Jones, *Sci. Total Environ.*, vol. 219, p. 53-81, 1998.
- [34] E. Delzell, J. Doull, D. Mackay, I. Mundo, G. Williams, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 20, p. 960-1029, 1994.
- [35] A. Reischl, M. Reissinger, H. Thoma, O. Hutzinger, *Chemosphere*, vol. 19, p. 467-474, 1989.
- [36] AFSSA, Agence française de sécurité sanitaire des aliments ; Dioxines, furanes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française, 2005.
- [37] A. De Mul, M. I. Bakker, M. J. Zeilmaker, W. A. Traag, S. P. J.v. Leeuwen, R. L. A. P. Hoogenboom, P. E. Boon, J. D.v. Klaveren, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 51, p. 278-287, 2008.
- [38] G. Charnley, J. Doull, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 43, p. 671-679, 2005.
- [39] EU law and publications, Directive 89/369/CEE du Conseil (8 juin 1989) concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance des installations nouvelles d'incinération des déchets municipaux, 2015.
- [40] EU law and publications, Directive 89/429/CEE du Conseil (21 juin 1989) concernant la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations existantes d'incinération des déchets municipaux, 2015.
- [41] Legifrance, Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations et d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux, 2015.
- [42] Legifrance, Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations, d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant, et des déchets d'activités de soins à risques infectieux, 2015.
- [43] UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs).
- [44] Nations Unies, Recueil des Traités, vol. 2256, 2001.
- [45] EU law and publications, Directive 2010/75/UE du 24 novembre 2010, concernant les émissions industrielles, 2015.
- [46] Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie ; Direction Générale de la Prévention des Risques ; Service des Risques Technologiques ; Registre Français des Emissions Polluantes, 2015.
- [47] ADEME, Chiffres-Clés, Déchets, Edition 2015.
- [48] Commission européenne, Eurostat, Communiqués de presse du 26 mars 2015 : « Chaque habitant de l'Union européenne a produit 481 kg de déchets municipaux en 2013 », 2015.
- [49] ADEME, Expertises : L'incinération, juin 2014.
- [50] ADEME, Avis de l'ADEME : L'incinération des déchets ménagers et assimilés, déc. 2012.
- [51] M. Mercury, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2010.
- [52] Syndicat National du Traitement et de la Valorisation des Déchets Urbains relatif aux installations d'incinération, de co-incinération de déchets non dangereux, et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux, <http://www.incineration.org>.
- [53] K. Jay, L. Stieglitz, *Chemosphere*, vol. 30, p. 1249-1260, 1995.

- [54] A. Buekens, H. Huang, *J. Hazard Mater.*, vol. 62, p. 1-33, 1998.
- [55] M. Ben Abda, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2016.
- [56] H.-L. Wu, S.-Y. Lu, X.-D. Li, X.-G. Jiang, J.-H. Yan, M.-S. Zhou, H. Wang, *Chemosphere*, vol. 86, p. 361-367, 2012.
- [57] CRI Catalyst Company, Dioxin destruction. Ltd, *London*.
- [58] ADEME/INFOMILL, Conference on NOx/NO₂ control techniques. A Catalytic System for NOx and Dioxins Removal, applications, performance and costs, *CRI - Environ. Catal. Syst.*
- [59] P. Liljelinda, J. Unsworth, O. Maaskant, S. Marklund, *Chemosphere*, vol. 42, p. 615-623, 2001.
- [60] M. Ishida, R. Shiji, P. Nie, N. Nakamura, S.-I. Sakai, *Chemosphere*, vol. 37, p. 2299-2308, 1998.
- [61] S. Biccocchi, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Lavoisier, 2009.
- [62] Association Technique Energie Environnement, Pollution atmosphérique- ENERGIE PLUS n°275, Réduction des NOx - traitement des fumées : réduction sélective non catalytique ou catalytique, 2001.
- [63] L. Bonvalot, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [64] H. R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, K. Jay, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 52, p. 355-359, 1998.
- [65] H. Liu, S. Kong, Y. Liu, H. Zeng, *Procedia Env. Sci.*, vol. 16, p. 661-668, 2012.
- [66] W. Tirler, G. Voto, M. Donegà, K. Mair, M. Carole, A. Zappi, *Organohalogen Compd.*, vol. 73, p. 2180-2182, 2011.
- [67] J. Rivera-Austrui, K. Martinez, M. Adrados, M. Abalos, E. Abad, *Sci. Total Env.*, vol. 435-436:0, p. 7-13, 2012.
- [68] Legifrance, Arrêté du 18 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux, 2015.
- [69] Environment S.A., Contrôle permanent des dioxines, principe de fonctionnement, <http://www.environnement-sa.fr/produits/contrôle-permanent-des-dioxines/principe-de-fonctionnement/>.
- [70] Sistec, Dioxin Monitoring System, prélèvement isocinétique, <http://sistec-instrumentation.com/dioxin-monitoring-system-prelevement-isocinetique.html>.
- [71] Tecora, Dioxin Emission Continuous monitoring, <http://www.tecora.com/en/283-decs>.
- [72] CEN, European Committee for Standardization, <http://www.cen.eu/>.
- [73] J. G. Bell, X. Zhao, Y. Uygur, K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 2776-2789, 2011.
- [74] C. Gannoun, A. Turki, H. Kochkar, R. Delaigle, P. Eloy, A. Ghorbel, E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal. B*, vol. 147, p. 58-64, 2014.
- [75] F. Bertinchamps, C. Gregoire, E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal. B Env.*, vol. 66, p. 10-22, 2006.
- [76] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, p. 499-510, 2007.
- [77] D. P. Debecker, F. Bertinchamps, N. Blangenois, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal. B Env.*, vol. 74, p. 223-232, 2007.
- [78] M. Taralunga, B. Innocent, J. Mijoin, P. Magnoux, *Appl. Catal. B*, vol. 75, p. 139-146, 2007.
- [79] K. Inoue, K. Kawamoto, *Env. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 15, p. 5844-5850, 2005.
- [80] INRS, *Fiche Toxicologique*, n° 73, 2004.
- [81] V. Roháč, V. Růžička, K. Růžička, M. Poledníček, K. Aim, J. Jose, M. Zábanský, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 157, p. 121-142, 1999.

[82] Cerius 2, Molecular Simulations, Inc. San Diego, Version 4.2, MatSci, 2000.

Chapitre II

Synthèses et caractérisations des matériaux
adsorbants

Sommaire

1) Généralités sur les matériaux sélectionnés pour l'adsorption de polychlorobenzènes et dioxines/furanes	45
1.1) Zéolithes	45
1.1.1) Généralités	45
1.1.2) Synthèses	46
1.1.3) Propriétés et applications	46
1.1.4) Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse	47
1.2) Hybrides organiques-inorganiques : Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	53
1.2.1) Généralités	53
1.2.2) Synthèses	54
1.2.3) Propriétés et applications	55
1.2.4) Description des MOFs utilisés au cours de la thèse	56
2) Synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants	61
2.1) Matériaux zéolithiques	61
2.1.1) Synthèses et caractérisations des zéolithes les plus étudiées	61
2.1.1.1) Zéolithe de type FAU : NaX microcristaux.....	62
2.1.1.2) Zéolithe bêta : bêta-Na	66
2.1.2) Cas des nanocristaux de zéolithe de type EMT	69
2.1.3) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des zéolithes étudiées	95
2.2) Matériaux de type MOFs	96
2.2.1) Synthèses et caractérisations du MOF UiO-67(Zr)_bpydc	96
2.2.1.1) Etude de l'influence de la température du traitement solvothermal	96
2.2.1.2) Etude de la nature du modulateur.....	98
2.2.1.3) Etude de l'influence de la durée du traitement solvothermal	101
2.2.1.4) Etude de l'influence de la quantité d'eau dans le milieu de synthèse	102
2.2.1.5) Caractérisations du meilleur produit obtenu	104
2.2.2) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des MOFs étudiés	105
2.2.3) Etude de la stabilité sous humidité des MOFs	106
3) Conclusions	111
4) Références bibliographiques	112

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants

Il existe différents types de matériaux adsorbants permettant le piégeage de composés organiques. Au sens strict, tout solide peut être qualifié d'adsorbant. Toutefois, seuls les solides possédant une surface spécifique suffisamment importante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) peuvent avoir un intérêt pratique.[1] Dans notre cas, il est nécessaire d'utiliser un matériau permettant une adsorption sélective des polychlorobenzènes/dioxines/furanes. Les propriétés d'adsorption d'un matériau adsorbant vont généralement de pair avec sa porosité.

Les matériaux poreux sont classés par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) selon leurs diamètres de pores.[2–4] Les matériaux **microporeux** possèdent un diamètre de pores inférieur à 2 nm alors que celui des matériaux **mésoporeux** est compris entre 2 et 50 nm. Les matériaux **macroporeux** présentent quant à eux des diamètres de pores supérieurs à cette dernière gamme comme représenté sur la **Figure II-1**.

Les matériaux nanoporeux regroupent l'ensemble des matériaux poreux ayant un diamètre de pore inférieur à 100 nm.[4]

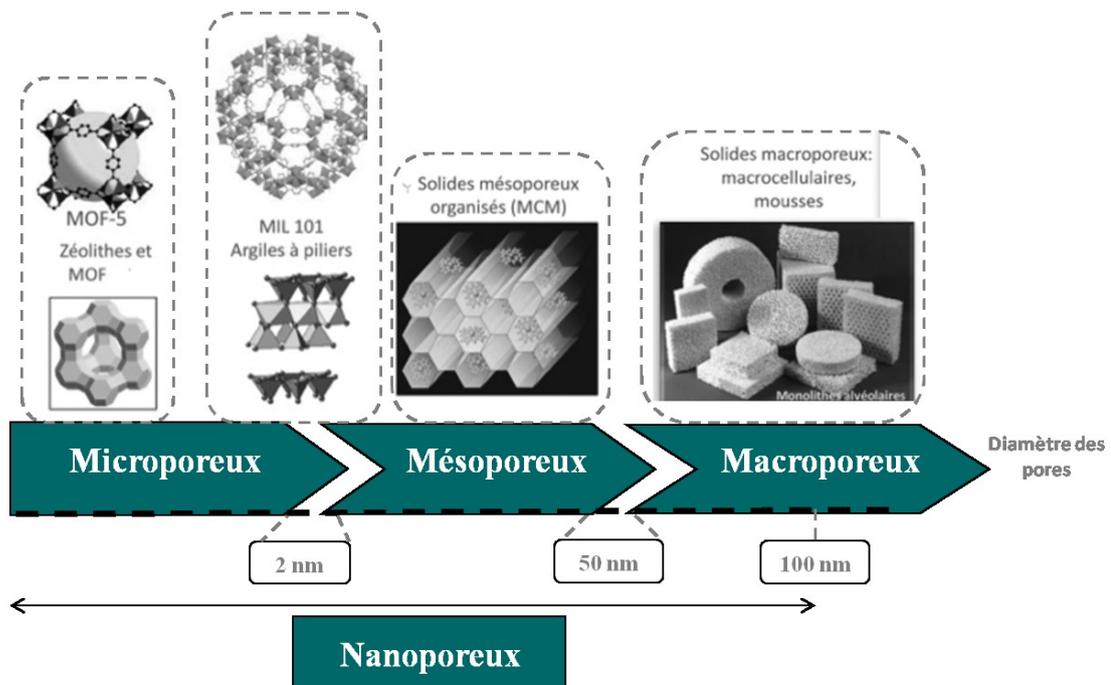


Figure II-1 : Classement des solides poreux en fonction de leur diamètre de pores

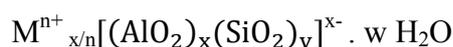
Seuls les matériaux microporeux sont capables d'adsorber des composés à l'état de traces, ce qui est le cas des dioxines/furanes en sortie d'usines d'incinération de déchets (valeur à l'émission inférieure à 0,1 ng TEQ/m). Ainsi, les travaux de thèse sont axés exclusivement sur des matériaux microporeux et plus particulièrement sur les zéolithes et les MOFs.

1) Généralités sur les matériaux sélectionnés pour l'adsorption de polychlorobenzènes et dioxines/furanes

1.1) Zéolithes

1.1.1) Généralités

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux dont la charpente résulte de l'assemblage de tétraèdres TO_4 où T représente en général un atome de silicium ou un atome d'aluminium. Cet arrangement forme un réseau cristallin qui définit un système de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, répartis de façon périodique dans l'espace et communiquant avec le milieu extérieur. Au sein de la microporosité organisée de ces matériaux, des molécules d'eau ainsi que des cations de compensation peuvent être localisés. En effet, si une zéolithe purement silicique présente une charpente électriquement neutre, la substitution d'un atome de Si^{IV} par un atome d' Al^{III} induit une charge négative au sein des squelettes aluminosiliciques. La neutralité électrique est alors assurée par la présence de cations occlus dans la porosité. De manière générale, la formule chimique d'une zéolithe peut donc s'écrire de la façon suivante :



Avec : M^{n+} , le cation de compensation de charge n.

D'après la règle de Loewenstein, le rapport molaire Si/Al est nécessairement supérieur ou égal à 1 et peut atteindre l'infini dans le cas des zéolithes purement siliciques (zéosils). On recense également un grand nombre de matériaux apparentés aux zéolithes tels que les aluminophosphates et les gallophosphates. Dans les zéolithes et les matériaux apparentés, deux tétraèdres adjacents sont liés par un atome d'oxygène et peuvent s'organiser en de nombreuses façons qui sont autant de topologies de charpente différentes. Chaque structure zéolithique est définie par un code de trois lettres majuscules appelé type structural attribué par la commission de l'IZA (International Zeolite Association). A l'heure actuelle, plus de 230 types structuraux sont recensés.[5]

1.1.2) Synthèses

Les zéolithes se préparent généralement par voie hydrothermale à des températures comprises entre 80 et 200 °C. Le mélange réactionnel (gel) comprend dans la plupart du temps : des sources d'éléments T constituant la charpente (Si, Al...), un ou plusieurs solvants (eau dans la majorité des cas), un agent minéralisateur (F^- ou OH^-) qui permet de solubiliser les espèces du gel, et des agents structurants (cations alcalins, ammoniums quaternaires...). L'ajout de germes (tels que des cristaux de zéolithe) à de faible teneur dans le gel réactionnel est également possible, permettant d'éviter la formation de phases parasites tout en augmentant la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation privilégiés autour desquels s'effectuera la croissance cristalline.[6–11]

L'agent structurant (généralement une espèce organique) se retrouve occlus dans la porosité du matériau. Il est donc nécessaire de calciner la zéolithe entre 400 °C et 600 °C sous atmosphère oxydante pour permettre la dégradation de ce gabarit organique. Ceci présage donc en premier lieu une très bonne stabilité thermique de ce type de matériau, mais cela n'est pas le seul avantage à leur utilisation comme en témoigne la liste de leurs propriétés et applications présente dans le paragraphe suivant.

1.1.3) Propriétés et applications

Les zéolithes et les matériaux apparentés présentent des propriétés physico-chimiques remarquables telles que :

- une dimension des micropores allant de 3 à 20 Å,
- une aire spécifique pouvant atteindre 800 m²/g,
- un volume microporeux pouvant atteindre 0,3 cm³/g,
- une stabilité thermique pouvant atteindre 750 °C pour les zéolithes aluminosiliciques et 1000 °C pour les zéolithes purement siliciques,
- une surface (interne) pouvant être hydrophile ou organophile,
- une grande capacité d'échange d'ions,
- une grande modularité au niveau de la composition chimique et de la taille des cristaux,
- une distribution étroite en taille de pores,
- une faible toxicité,
- une possibilité de régénération.

Ces propriétés remarquables sont à l'origine de leur vaste gamme d'applications dans les domaines de la catalyse, de l'échange d'ions et de l'adsorption/séparation. A ce titre, le **Tableau II-1** fait état des structures zéolithiques majoritairement utilisées dans l'industrie.

Tableau II-1: Structures zéolithiques utilisées en industrie et leurs domaines d'applications. Adapté de la référence[12]

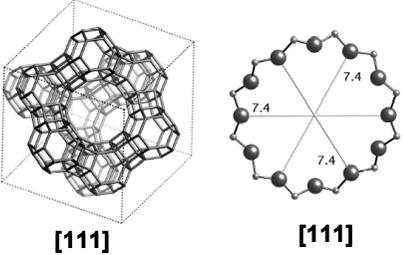
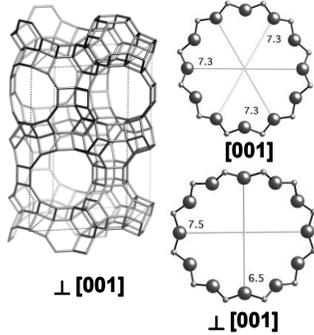
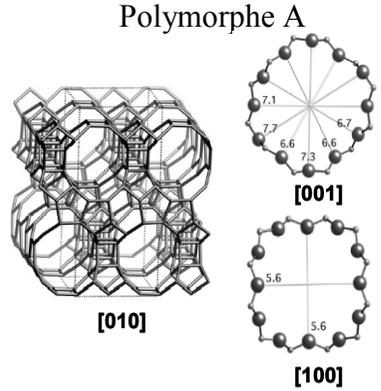
Types structuraux	Applications industrielles
LTA	Echange ionique, séparation, adsorption
FAU, MOR, MFI	Adsorption, catalyse
*BEA, LTL, CHA, FER, AEL, TON, MTW	Catalyse

L'application qui nous intéresse dans ce travail est la capacité d'adsorption de molécules (adsorbat) dans ces matériaux (adsorbant). Ces derniers permettent une adsorption sélective basée sur les différences d'interactions adsorbat/adsorbant (surfaces interne et externe) et adsorbat/adsorbat mais également sur les différences entre les tailles de pores/ouvertures de cages de l'adsorbant et celles des molécules d'adsorbats.

1.1.4) Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse

La contamination moléculaire liée aux émissions issues d'usines d'incinération est un problème environnemental majeur. Les zéolithes ont déjà montré leur efficacité pour répondre à cette problématique.[13–18] Les zéolithes à l'étude au cours de cette thèse ont notamment été choisies pour leurs capacités d'adsorption démontrées lors de travaux antérieurs à cette thèse. Les zéolithes de types **FAU** (NaX), **EMT** et ***BEA** ont plus particulièrement été utilisées au cours de ces travaux. Ces types structuraux sont brièvement présentés dans le **Tableau II-2**, puis plus en détail dans le paragraphe qui suit.

Tableau II-2 : Brève description cristallographique des zéolithes utilisées au cours de cette thèse[5]

Zéolithe de type FAU	Zéolithe de type EMT	Zéolithe de type *BEA
 <p>[111] [111]</p>	 <p>⊥ [001] [001] ⊥ [001]</p>	 <p>Polymorphe A [010] [001] [100]</p>
<p>Système cubique à faces centrées, Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$</p>	<p>Système hexagonal, Groupe d'espace $P6_3/mmc$</p>	<p>Polymorphe A : Système quadratique, Groupe d'espace $P4_122$ et $P4_322$ Polymorphe B : Système monoclinique, Groupe d'espace $C2/c$ Polymorphe C : Système quadratique, Groupe d'espace $P4_2/mmc$</p>
<p>Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si</p>	<p>Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si</p>	<p>Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si</p>
<p>Système poreux : 3D Structure à cages Pores 7,4 x 7,4 Å</p>	<p>Système poreux : 3D Structure à cages et à canaux Canaux rectilignes selon [001], pores 7,3 x 7,3 Å Pores 6,3 x 7,5 Å selon la direction perpendiculaire à [001]</p>	<p>Système poreux : 3D 1 système selon [100] et [010], pores elliptiques 6,6 x 6,7 Å 1 système selon [001], pores 5,6 x 5,6 Å</p>
<p>12,7 éléments T/1000 Å³</p>	<p>12,9 éléments T/1000 Å³</p>	<p>15,1 éléments T/1000 Å³</p>
<p>Faujasite X : 1 < Si/Al < 1,5 Faujasite Y : 1,5 < Si/Al < 2,5 EMC-1 : 3 < Si/Al < 4</p>	<p>EMC-2 : 3 < Si/Al ≤ 4</p>	<p>7 < Si/Al < ∞</p>

○ **Zéolithe de type structural FAU**

La zéolithe de type structural **FAU**, communément appelées faujasite, est sans conteste une des plus connues en raison de sa forte utilisation dans les procédés industriels (craquage pétrolier, adsorption...) résultant d'importants travaux de recherche et d'une littérature scientifique abondante.

En fonction du rapport Si/Al, cette zéolithe se divise en plusieurs familles :

- les zéolithes X qui sont des aluminosilicates dont la charpente minérale présente un rapport molaire Si/Al compris entre 1 et 1,5,

- les zéolithes Y qui sont des aluminosilicates dont la charpente minérale présente un rapport molaire supérieur à 1,5.

La zéolithe EMC-1, de même symétrie et morphologie que les zéolithes X et Y est un cas particulier puisqu'elle possède un rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 4. Cette faujasite, plus silicique, a été préparée en 1990 par Delprato *et al.* en introduisant des éthers-couronnes (15-crown-5) dans le milieu sodique de synthèse.[19] Le complexe 15-crown-5/sodium formé agit comme agent structurant dirigeant la formation de la zéolithe EMC-1. Existant à l'état naturel, la composition chimique de la zéolithe de type **FAU** est la suivante : $M_{n/m} [Al_n Si_{(192-n)} O_{384}] \cdot y H_2O$ avec $n \leq 96$ et M, les cations de compensation de valence m^+ .

La stabilité thermique de la faujasite peut également être améliorée par désalumination augmentant ainsi le rapport molaire Si/Al (nettement supérieur à 3). C'est le cas par exemple de la zéolithe commerciale USY présentant un rapport molaire Si/Al = 7.

La faujasite comprend une structure caractérisée par un assemblage de cages sodalite ou β (cubes-octaèdres) (cf. **Figure II-2 b**) et **e**). Chacune de ces cages comprend 24 tétraèdres TO_4 (avec T= Si, Al) et est reliée à quatre autres cages β (sod) par des pontages en forme de double-cycles à six tétraèdres (prismes droits à base hexagonale, communément appelé « D6R ») (**Figure II-2 a**). Cet agencement tridimensionnel des cages β (sod) délimite une cavité (supercage α) encore plus grande qui peut inscrire une sphère d'environ 13 Å de diamètre (**Figure II-2 c**). Ces supercages représentent de véritables nanoréacteurs adaptés au craquage d'hydrocarbures et à l'adsorption de gaz. Elles sont accessibles par quatre ouvertures dodécagonales (12 éléments T) de 7,4 Å de diamètre. La succession de ces supercages dans une direction de l'espace constitue un canal principal (**Figure II-2 d**).

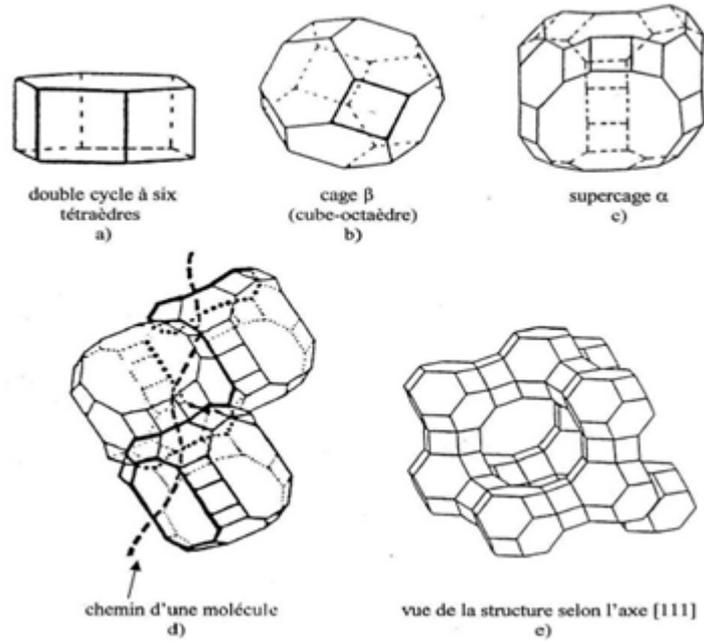


Figure II-2 : Description de la topologie de la zéolithe de type structural FAU[5]

La maille élémentaire est constituée de 16 unités d6r, 8 cages sodalites et 8 supercages.

Selon Kulprathipanja *et al.*[20], 5 sites cationiques se différencient au sein de la zéolithe de type FAU comme représentés sur la **Figure II-3** provenant des travaux de Montégut *et al.*[21] (adapté de Kulprathipanja *et al.*[20]).

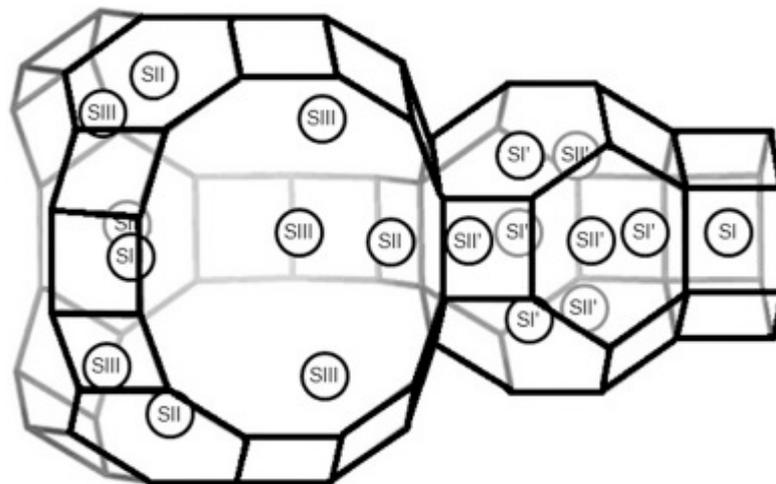


Figure II-3 : Représentation des différents sites cationiques (dénommés par des chiffres romains) dans la zéolithe de type FAU. Les sites **SI** sont situés au centre des unités D6R, les sites **SI'** sont placés à l'intérieur des cages sodalites, face aux fenêtres hexagonales des unités D6R, les sites **SII** se situent dans les supercages en face des fenêtres hexagonales reliés aux cages sodalites, les sites **SII'** sont présents dans les cages sodalites près des fenêtres hexagonales reliées aux supercages et les sites **SIII** sont situés dans les supercages à proximité des fenêtres à 4 éléments T.[21]

La faujasite, ainsi décrite, présente une structure cubique à faces centrées résolue par Bergerhoff *et al.* en 1958 sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach[22] et possède un paramètre de maille a compris entre 24,2 Å et 24,8 Å qui varie en fonction du rapport molaire Si/Al.[19, 23, 24]

A noter qu'un analogue hexagonal de la zéolithe de type structural FAU, la zéolithe de type structural EMT a été mise en évidence par la même équipe mulhousienne (Delprato *et al.*).[19] Cet analogue, nommé EMC-2, a été préparé dans les mêmes conditions de synthèse que la zéolithe EMC-1 par l'introduction de l'éther-couronne 18-crown-6.

○ **Zéolithe de type structural EMT**

La zéolithe de type structural EMT (Elf Mulhouse Two) fait également apparaître un système tridimensionnel de canaux délimités par des ouvertures à 12 tétraèdres. La différence entre les types FAU et EMT relève de la relation de symétrie existante entre deux « feuillets » faujasite qui conduit à des séquences d'empilement de type ABC dans le cas de la zéolithe de type FAU et ABAB dans le cas de la zéolithe de type EMT comme représentés sur la **Figure II-4**. Les « feuillets » faujasite sont reliés par des unités D6R par une opération de symétrie de type miroir pour la structure EMT alors que dans le cas de la structure de type FAU, la relation est du type centre d'inversion.

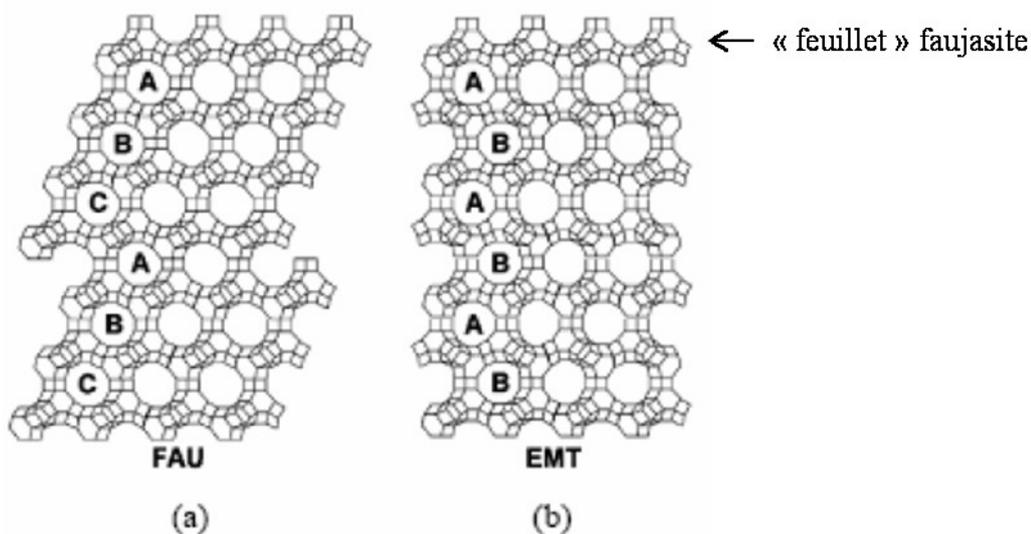


Figure II-4 : Représentation de l'empilement ABC des « feuillets » faujasite pour la structure FAU et ABAB pour la structure EMT

Du fait de l'agencement de la structure EMT (empilement ABAB), deux types de supercages sont générés : les hypercages et les hypocages. Les hypercages peuvent s'inscrire

dans un cylindre de 13 Å de diamètre et 14 Å de hauteur. Deux hypercages sont reliées entre elles par un canal droit dans la direction [001] d'ouverture circulaire 7,4 Å. Les trois fenêtres restantes de l'hypercage communiquent avec des hypocages au travers d'ouvertures elliptiques (6,3 x 7,5 Å). Une maille élémentaire de type **EMT** contient 2 hypercages, 2 hypocages et 96 tétraèdres TO₄. La formule chimique de ce type de zéolithe est la suivante : M_{n/m} [Al_nSi_(96-n)O₁₉₂] . y H₂O avec n < 16 et M, les cations de compensation de valence m⁺.

○ **Zéolithe de type structural *BEA**

La zéolithe bêta avec un rapport molaire Si/Al compris entre 7 et 200 a été synthétisée pour la première fois en 1967 par Wadlinger, Kerr et Rosinski.[25] Elle présente un réseau de canaux tridimensionnels hautement complexe. En réalité, sa structure résulte de l'intercroissance de deux ou trois polymorphes structuraux proches l'un de l'autre, notés A, B et C (**Figure II-5**) :

- Dans l' « Atlas of Zeolite Framework Type », le type structural ***BEA** est représenté par le polymorphe A.[26] Ce dernier cristallise dans le système quadratique (groupes d'espace *P4₁22* et *P4₃22* (2 énantiomorphes)) et a pour paramètres de maille : $a = b = 12,66 \text{ \AA}$ et $c = 24,61 \text{ \AA}$.
- Le polymorphe B, de symétrie monoclinique (groupe d'espace *C2/c*) a pour paramètres de maille : $a = 17,63 \text{ \AA}$, $b = 17,64 \text{ \AA}$ et $c = 14,42 \text{ \AA}$ et $\beta = 114,04^\circ$.
- Le polymorphe C, de type structural **BEC**, cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace *P4₂/mmc*) et a pour paramètres de maille : $a = b = 12,77 \text{ \AA}$ et $c = 12,98 \text{ \AA}$.

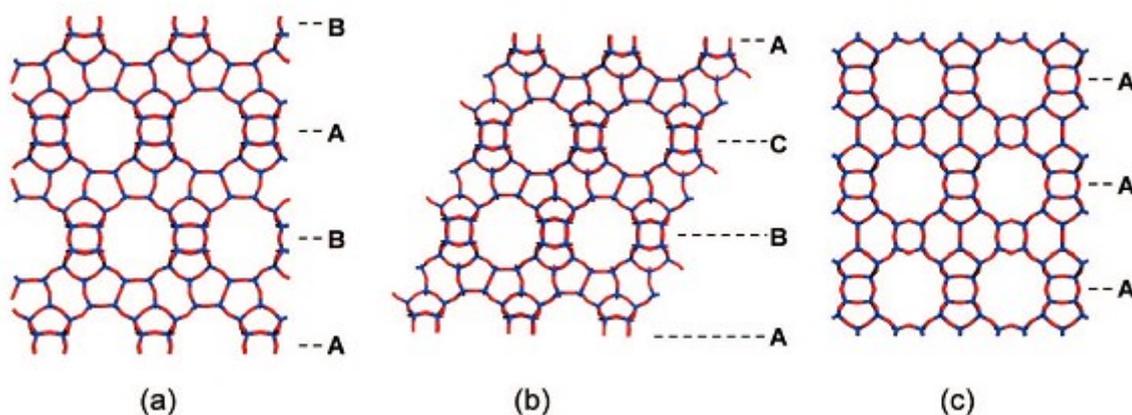


Figure II-5 : Représentation schématique des polymorphes (a) A, (b) B et (c) C de la zéolithe bêta (***BEA**). La séquence d'empilement des pores dont l'ouverture est délimitée par 12 tétraèdres est de type ABAB pour le polymorphe A, ABCABC pour le polymorphe B et AAA pour le polymorphe C.

La formule chimique de la zéolithe bêta est la suivante : $M_{n/m} [Al_nSi_{(64-n)}O_{128}] \cdot y H_2O$, avec, $n \leq 10$ et M , les cations de compensation de valence m^+ .

Son système tridimensionnel de canaux résulte de l'interconnexion de trois systèmes :

- Un système de canaux monodimensionnels selon [001] présentant des ouvertures de canaux délimitées par 12 tétraèdres (5,6-5,6 Å).
- Un système bidimensionnel selon $\langle 100 \rangle$ (c'est-à-dire selon [100] et [010] : le système est quadratique donc les paramètres de maille a et b sont égaux) constitué de canaux présentant des ouvertures de pores à 12 tétraèdres (6,6-6,7 Å).[26]

La première synthèse de la zéolithe de type *BEA a été effectuée en milieu alcalin. Le structurant employé était un mélange de cations sodium et tétraéthylammonium (TEA^+), avec de la silice amorphe comme source de silicium et de l'aluminate de sodium comme source d'aluminium. De nombreuses études concernant les paramètres de synthèse ont été entreprises dans le but de mieux définir les influences de la nature de l'agent structurant tels que les cations Na^+ , K^+ ou TEA^+ [27], de l'agent minéralisant, avec la présence ou non d'ion fluorure[28], ou encore la nature des sources de silicium et d'aluminium.

1.2) Hybrides organiques-inorganiques : Metal-Organic Frameworks (MOFs)

1.2.1) Généralités

Les MOFs (de l'anglais Metal-Organic Frameworks) sont devenus très populaires durant les deux dernières décennies. En effet, ces matériaux sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses études récentes.

Le terme MOF a été popularisé par Yaghi *et al.* en 1995.[29] Les MOFs sont des hybrides organiques-inorganiques hautement cristallins construits par la coordination d'ions métalliques (par exemple Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}) avec des ligands organiques polydentés (par exemple, les carboxylates, les phosphonates, les sulfonates et les imidazoles) formant ainsi un réseau mono-, bi- ou tridimensionnel.[30–32] Ces matériaux hybrides également appelés polymères de coordination sont constitués d'atomes de métal ou agrégats métalliques également connus sous le nom de blocs de construction moléculaire, ou d'éléments de construction secondaires (en anglais SBUs) comme présentés sur la **Figure II-6**.

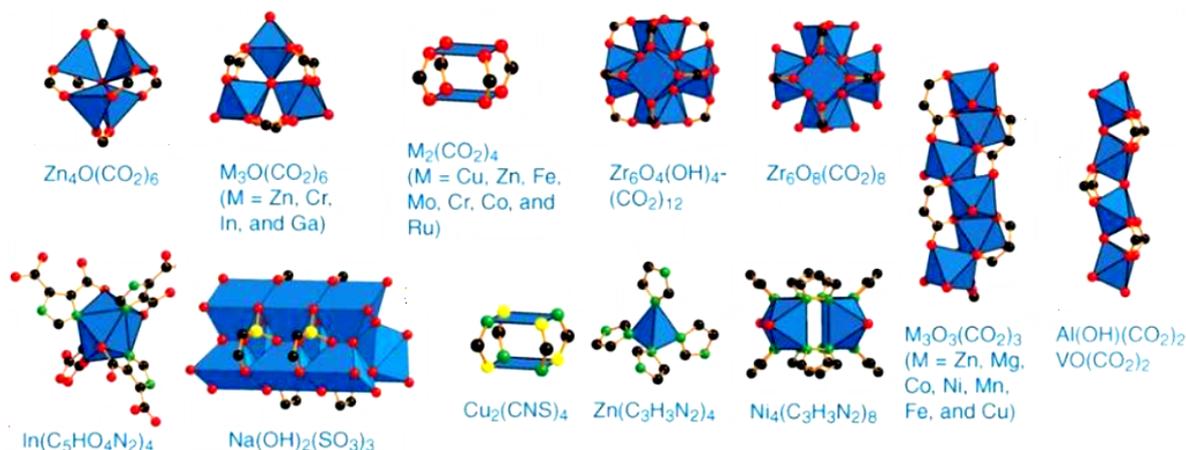


Figure II- 6 : Exemples de SBU couramment rencontrés pour les matériaux de type MOF. Les atomes noirs représentent les atomes de carbone, les rouges, les atomes d'oxygène, les verts, les atomes d'azote, les jaunes, les atomes de soufre et les formes bleues, les polyèdres au centre desquels se trouvent les cations métalliques. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.[33, 34]

L'arrangement de ces SBUs avec les ligands organiques forme une structure souvent poreuse, avec des micropores de types cages ou canaux. Dans la plupart des MOFs 3D, l'intégrité de ces pores et canaux peut être conservée après l'élimination contrôlée des molécules occluses (ligands libres et/ou solvant). Les vides créés peuvent alors accueillir d'autres molécules.[28–30]

La famille des MOFs comprend de façon non exhaustive les MOFs isoréticulaires (IRMOFs)[35], les Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)[36], et les MOFs apparentés aux zéolithes (ZMOFs).[37]

La grande diversité de cations et de ligands pouvant être utilisés conduit à une large gamme de matériaux aux topologies et aux diamètres de pores/ouvertures de cages variés. Un changement de cation métallique permettra de modifier le nombre de coordination, le mode de complexation et par conséquent, la structure du MOF. Le changement de la nature ou de la taille du ligand organique va permettre de changer le mode de connectivité avec la sous-unité inorganique et/ou la taille des pores. Ainsi, Eddaoudi *et al.* ont montré qu'il est possible de moduler la taille des pores sans changer la topologie de la structure (chimie isoréticulaire).[35] Cette caractéristique permettrait donc d'ajuster finement la taille des pores et la composition du matériau afin de trouver l'adsorbant idéal.

1.2.2) Synthèses

De façon générale, les MOFs sont préparés par voies hydro et/ou solvothermale, micro-onde, sonochimique, électrochimique ou par précipitation à partir d'espèces métalliques (sels,

oxydes, métaux) et des entités organiques dans des conditions plus ou moins douces. L'auto-assemblage est fortement influencé par une grande variété de conditions de synthèse, dont la nature des sources métalliques et organiques, le système de solvants, la source de chaleur, la température et la durée de réaction, le pH du milieu de synthèse, la pression et les quantités de réactifs introduits (rapport métal/ligand et quantité de solvant particulièrement) etc...[38, 39]

Chacun de ces facteurs joue un rôle primordial dans la formation des MOFs. Ainsi, il ne semble pas surprenant que la formation de ces derniers demeure complexe et parfois, difficile à maîtriser.

Une étape d'activation est ensuite souvent nécessaire pour éliminer l'ensemble des molécules occluses dans la porosité (ligands libres et/ou molécules de solvant). Cette étape, longue et délicate dans certain cas, améliore notablement la porosité du matériau. De même, les conditions de stockage influencent grandement les propriétés texturales des matériaux finaux. En effet, un certain nombre MOFs sont sensibles à l'air et à l'humidité. Les meilleures performances de ces matériaux peuvent être obtenues par une manipulation minutieuse sous atmosphère inerte.[40, 41]

1.2.3) Propriétés et applications

Cet intérêt pour les MOFs est dû en grande partie à la large gamme de propriétés répertoriées pour ce type de matériaux. Sont référencés, entre autres, le stockage de gaz[35, 42], la séparation de gaz[43], le transport de médicament[44] ou encore la catalyse[45, 46]. Cet intérêt est également dû à leurs caractéristiques particulières. En effet, les MOFs possèdent des propriétés remarquables en termes de flexibilité (respiration du matériau) et de chiralité[47], ce qui les situe entre les zéolithes (inorganiques) et les polymères (organiques).

C'est pour ces raisons que les MOFs possèdent un tel panel d'applications potentielles. Les propriétés qui nous intéressent dans le cadre de notre projet sont, à l'instar des zéolithes, leurs propriétés d'adsorption/désorption.

A l'heure actuelle, peu de MOFs sont commercialisés. A notre connaissance, seuls cinq MOFs sont recensés chez Sigma-Aldrich : le **ZIF-8(Zn)** (Basolite® Z1200), le **MIL-53(Al)** (Basolite® A100), **HKUST-1(Cu)** (Basolite® C300), **Fe-BTC** (Basolite® F300) et **Mg-formate** (Basosiv™ M050) et un seul, **UiO-66(Zr)**, chez Strem Chemicals.

1.2.4) Description des MOFs utilisés au cours de la thèse

Différents MOFs ont été étudiés durant cette thèse. La sélection de ces derniers a été effectuée en fonction de leurs caractéristiques et de l'objectif final.

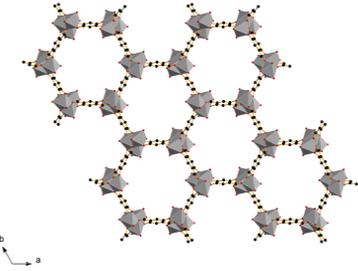
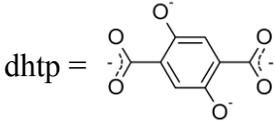
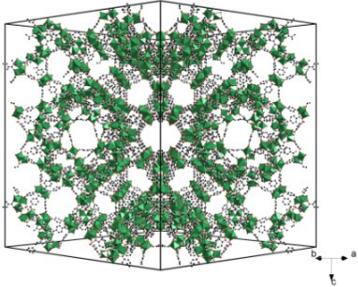
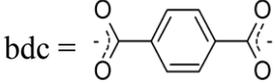
Compte-tenu des différents critères pour atteindre ce dernier, les matériaux de type MOF doivent présenter :

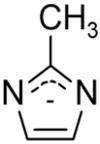
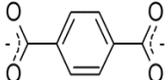
- une compatibilité stérique par rapport aux dioxines/furanes, idéalement un diamètre de pores d'environ 7,4 Å (diamètre cinétique de la molécules de 2,3,7,8-TCDD et de la molécules de 2,3-DCDD),
- une stabilité thermique permettant la désorption des dioxines,
- une stabilité hydrothermale,
- une adsorption/désorption rapide des dioxines/furanes.

Les caractéristiques ainsi que les avantages/inconvénients de l'ensemble des MOFs utilisés durant cette thèse sont présentés dans le **Tableau II-3**.

Le MOF **MIL-101(Cr)**, étant largement étudié au cours de cette thèse, une description plus détaillée de ce dernier est donnée à la suite de ce tableau.

Tableau II-3 : Caractéristiques et avantages/inconvénients des différents MOFs étudiés durant la thèse

MOFs	Formules chimiques	Diamètres d'ouverture de pores (d_a)/diamètres de pores (d_p)	Volumes micro-poreux (cm^3/g)	Avantages	Inconvénients	Références
<p>CPO-27(Ni) (système à canaux)</p> 	<p>$\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dhtp}) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$</p> <p>dhtp = </p>	<p>$d_a = d_p = 11-13,5 \text{ \AA}$</p>	0,54	<ul style="list-style-type: none"> - Sites acides de Lewis - Diamètres d'ouverture de pores intéressants 	<p>Adsorption d'eau : forte capacité de reprise en eau</p>	[46–48]
<p>MIL-101(Cr) (système à cages)</p> 	<p>$\text{Cr}_3\text{OF}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$</p> <p>bdc = </p>	<p>3 types de cages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - tétraédriques (ouverture triangulaire) : $d_a = d_p = 9 \text{ \AA}$ - moyennes (ouverture pentagonale) : $d_a = 12 \text{ \AA}$ et $d_p = 27 \text{ \AA}$ - larges (ouverture hexagonale) : $d_a = 16 \text{ \AA}$ et $d_p = 34 \text{ \AA}$ 	1,37 - 2,15	<ul style="list-style-type: none"> - Sites acides de Lewis - $V_{\text{poreux}} = 2,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ - Diamètres des deux types de cages les plus grandes : 27/34 \AA - Diamètre des ouvertures de cages les plus grandes : 12/16 \AA - Grande surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 4100 \text{ m}^2/\text{g}$) 	<p>Adsorption d'eau : forte capacité de reprise en eau</p>	[49–52]

<p>ZIF-8(Zn) (système à cages)</p>	<p>Zn(mIm)₂</p>	<p>mIm = </p>	<p>$d_a = 3,4 \text{ \AA}$ et $d_p = 11,5 \text{ \AA}$</p>	<p>0,66</p>	<p>- Bonne stabilité thermique : stable jusqu'à 450-500 °C - Pas de reprise en eau</p>	<p>- Pas stable en présence d'eau liquide à 80 °C durant 24 heures pour de faibles concentrations en MOF : < 0,6 % (en masse) dans l'eau → dégradation en ZnO - Faible diamètre d'ouverture de cages : $d_a = 3,4 \text{ \AA}$ (MAIS possibilité d'ouverture jusqu'à 7 Å)</p>	<p>[53–56]</p>
<p>UiO-66(Zr) (système à cages)</p>	<p>Zr₆O₄(OH)₄(bdc)₆</p>	<p>bdc = </p>	<p>2 types de cages : - tétraédriques : $d_a = 5 \text{ \AA}$ et $d_p = 7,5 \text{ \AA}$ - octaédriques : $d_a = 7 \text{ \AA}$ et $d_p = 12 \text{ \AA}$</p>	<p>0,47 - 0,65</p>	<p>- Bonne stabilité thermique : stable jusqu'à 540 °C (à l'air) - Diamètre d'ouverture de cages et diamètres de cage intéressants - Possède des fonctions OH pouvant créer des liaisons hydrogène (site acide de Brønsted)</p>	<p>[57–62]</p>	

UiO-67(Zr)
(système à cages)



2 types de cages :

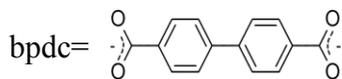
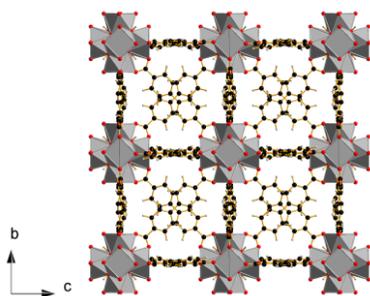
-tétraédriques :
 $d_a = 6,5 \text{ \AA}$ et $d_p = 7,5 \text{ \AA}$

-octaédriques :
 $d_a = 6,5 \text{ \AA}$ et $d_p = 12,8 \text{ \AA}$

0,69 -
0,85

- Bonne stabilité thermique : stable jusqu'à 550 °C (à l'air)
- Diamètre d'ouverture de cages et diamètres de cage intéressants
- Possède des fonctions OH pouvant créer des liaisons hydrogène (site acide de Brønsted)

[59, 63–
65]



UiO-67(Zr)_bpydc
(système à cages)



2 types de cages :

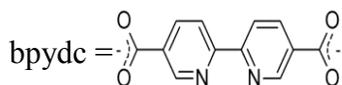
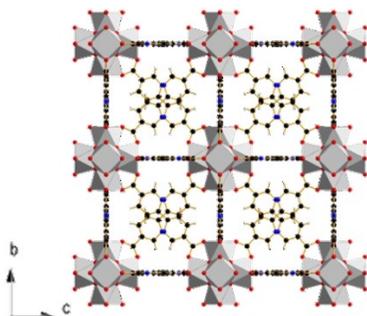
-tétraédriques :
 $d_a = 6,5 \text{ \AA}$ et $d_p = 12 \text{ \AA}$

-octaédriques :
 $d_a = 6,5 \text{ \AA}$ et $d_p = 16 \text{ \AA}$

0,7 - 1,0

- Bonne stabilité thermique : stable jusqu'à 500 °C (à l'air)
- Diamètre d'ouverture de cages et diamètres de cage intéressants
- Possède des fonctions OH pouvant créer des liaisons hydrogène (site acide de Brønsted)
- Possède des atomes N sur cycle aromatique, sites basiques de Lewis

[66–71]



MOF MIL-101(Cr)

Ce matériau fait partie de la série des MILs (Materiaux Institut Lavoisier). Ces matériaux font l'objet de nombreuses études pour l'adsorption de molécules organiques telles que des alcanes (courtes et longues chaînes) et des molécules cycliques (benzène, toluène, ethylbenzène, xylènes...).[51, 72–75]

Le matériau **MIL-101(Cr)** constitue un adsorbant de type MOF phare en raison de ses caractéristiques structurales remarquables, de sa composition (présence de sites acides de Lewis après déshydratation) et de sa stabilité thermique. Ce MOF a été reporté pour la première fois en 2005 par Férey *et al.*[52] Ce polymère de coordination est construit par l'arrangement de sous-unités trimériques à base d'atomes de chrome hexacoordinés (chaque atome de chrome est situé au centre d'un octaèdre) et de ligands de type téréphtalate (bdc également noté 1,4-bdc). L'unité de construction de base, un super-tétraèdre, est formé par quatre trimères de chrome (au sommet) reliés entre eux par six ligands téréphtalate (cf. **Figure II-7**).

L'arrangement spatial des ces unités aboutit à une structure apparentée à la topologie **MTN**, avec une maille de symétrie cubique et un volume très important ($\sim 702\ 000\ \text{\AA}^3$).[54] Il existe également deux types de cages, moyennes et larges, (quasiment sphériques) en proportion 2/1. Les ouvertures de cages pour le premier type sont triangulaire et pentagonale. Le second type de cages fait apparaître des ouvertures triangulaires et hexagonales. Ces deux types de cages sont reliés entre eux par des super-tétraèdres comme représentés sur la **Figure II-7**.

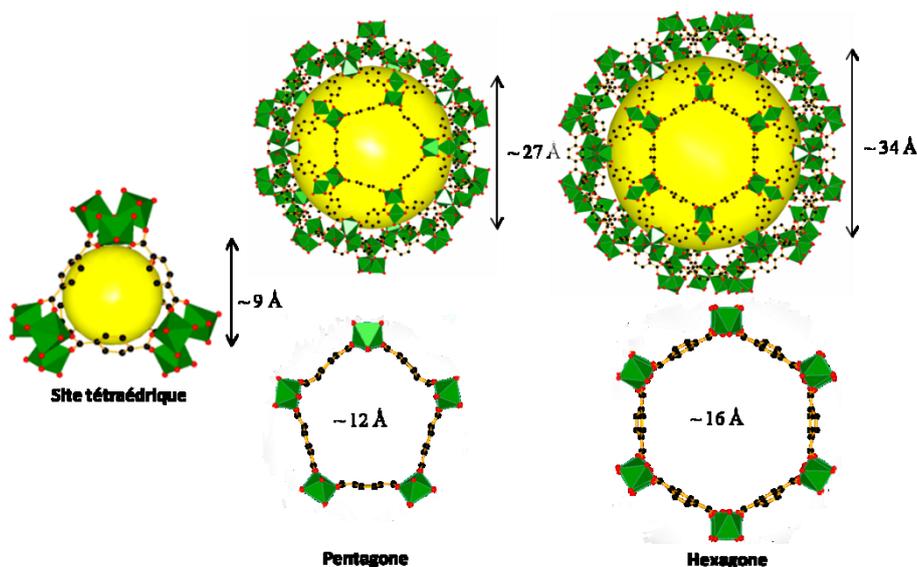


Figure II-7 : Représentations des différents types de cages constituant le MOF **MIL-101(Cr)**

2) Synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants

Cette partie est consacrée aux synthèses et caractérisations des matériaux adsorbants de type zéolithiques et hybrides utilisés. De nombreuses techniques de caractérisation ont été employées. Leur principe ainsi que de plus amples informations sur les appareillages et les conditions d'analyses sont reportées en **Annexe 1**.

2.1) Matériaux zéolithiques

Comme précisé précédemment, trois types structuraux de zéolithes ont été étudiés durant cette thèse. Cela représente dix échantillons aux caractéristiques différentes. Trois sont de type structural **FAU** (NaX microcristaux, NaX nanocristaux, EMC-1 microcristaux), deux de type **EMT** (**EMT** nanocristaux, EMC-2 microcristaux) et cinq de type ***BEA** (bêta-Na (les protons de compensation de la zéolithe commercialisée par Clariant® ont été échangés par des Na⁺), bêta microcristaux (échantillons avec et sans échange au NaCl) et bêta nanocristaux (échantillons avec et sans échange au NaCl)).

2.1.1) Synthèses et caractérisations des zéolithes les plus étudiées

Par souci de clarté, seules les caractérisations des matériaux zéolithiques les plus utilisés sont présentés de façon détaillée dans cette partie. Cela concerne la zéolithe NaX microcristaux (13X commercialisée par Sigma-Aldrich) et la bêta-Na (zéolithe commercialisée par Clariant® dont les protons ont été échangés par des Na⁺). En effet, ces deux types d'adsorbants ont été utilisés pour l'ensemble des tests d'adsorption réalisés au cours de ce travail et du projet Méterdiox +, à savoir, en phase gaz pour les tests d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène (tests laboratoire IS2M) et des dioxines/furanes (campagnes de prélèvement) et en phase liquide pour les tests d'adsorption de la 2,3-DCDD (tests laboratoires LISA et MADIREL).

Les caractéristiques des autres zéolithes sont regroupées dans le **Tableau II-5** récapitulatif. Les diffractogrammes de rayons X, les isothermes d'adsorption et de désorption du diazote ainsi que les clichés de microscopie électronique à balayage correspondants sont reportés en **Annexe 2**.

L'étude concernant la zéolithe de type **EMT** a conduit à un travail orienté sur la synthèse et concernant l'agglomération de nanocristaux de zéolithe de type **EMT** grâce à

l'ajout d'un complexant d'aluminium de type triéthanolamine (TEA) dans le but de rendre possible leur filtration pour une potentielle future industrialisation. Ce travail ayant abouti à une publication est décrit dans le paragraphe 2.1.1.3.

2.1.1.1) Zéolithe de type FAU : NaX microcristaux

Le diffractogramme de rayons X associé aux microcristaux de zéolithe de type FAU commercialisés par Sigma-Aldrich® (cf. **Figure II-8**) montre que le produit est pur et confirme la présence de la structure faujasite.[5]

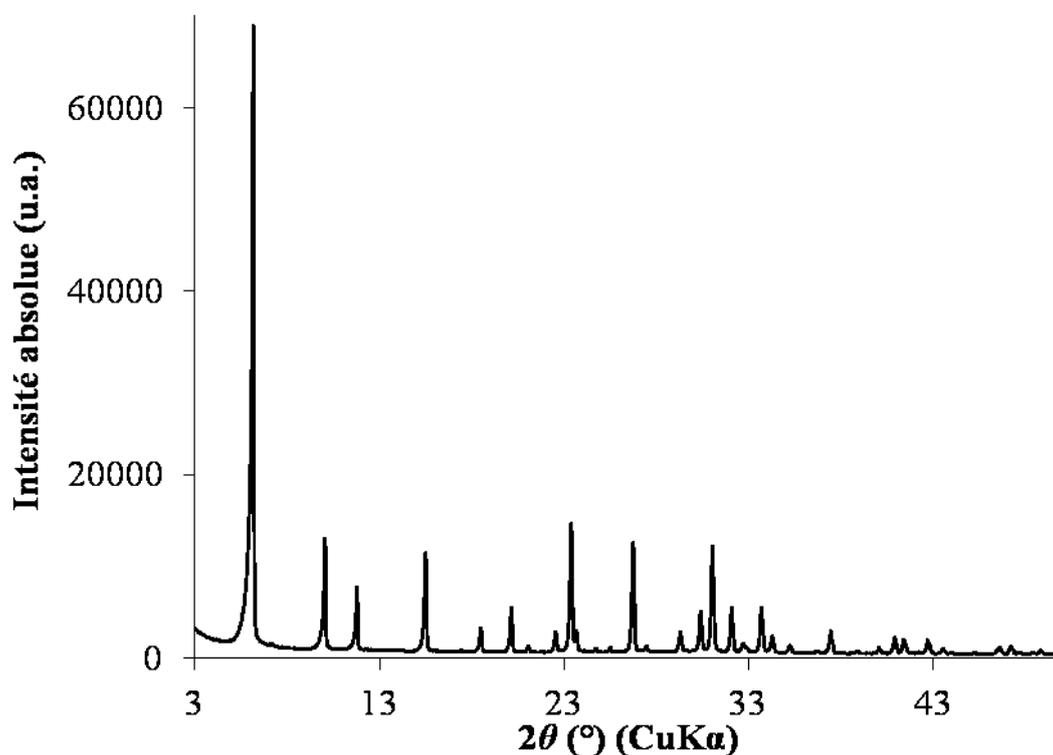


Figure II-8 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich®) : NaX microcristaux

Les isothermes d'adsorption/désorption du diazote obtenues à 77 K de ces cristaux sont présentées sur la **Figure II-9**.

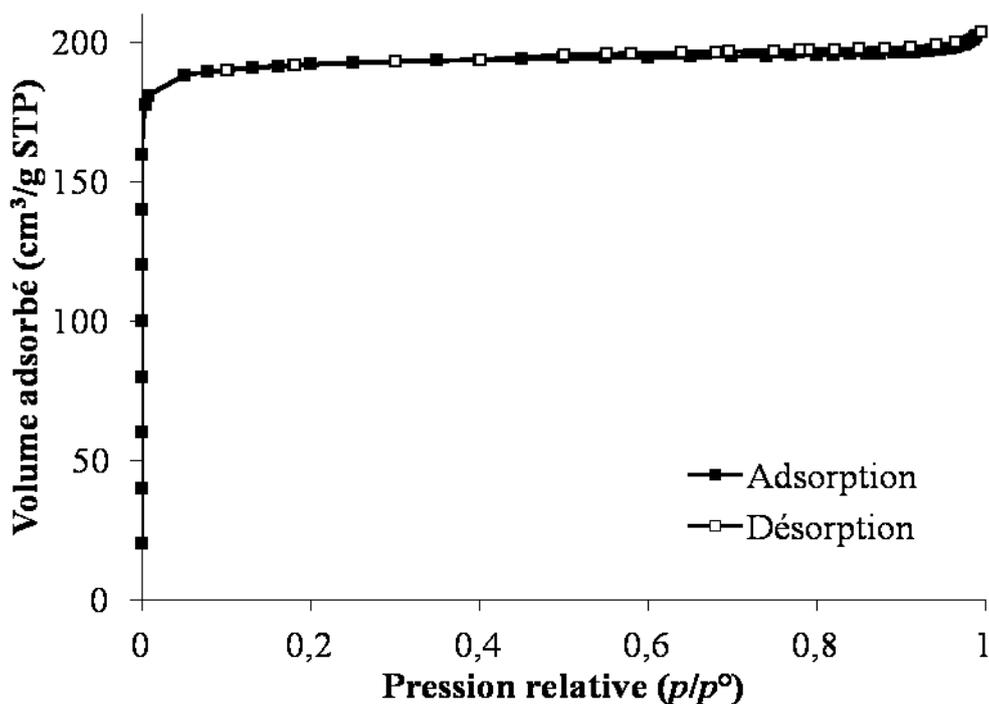


Figure II-9 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich®) : NaX microcristaux

Ces isothermes de type I sont caractéristiques des matériaux microporeux.[4] Les propriétés texturales déduites de ces analyses d'adsorption/désorption du diazote sont présentes dans le **Tableau II-4**.

Tableau II-4 : Propriétés texturales obtenues par manométrie d'adsorption/désorption du diazote à 77 K de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich®): NaX microcristaux

Volume microporeux (cm^3/g)	Surface spécifique BET (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)
0,30	780	5

Les cristaux sont sous forme de bipyramides de dimensions comprises entre 2 et 3 μm comme en témoigne le cliché de microscopie électronique à balayage présent en **Figure II-10**.

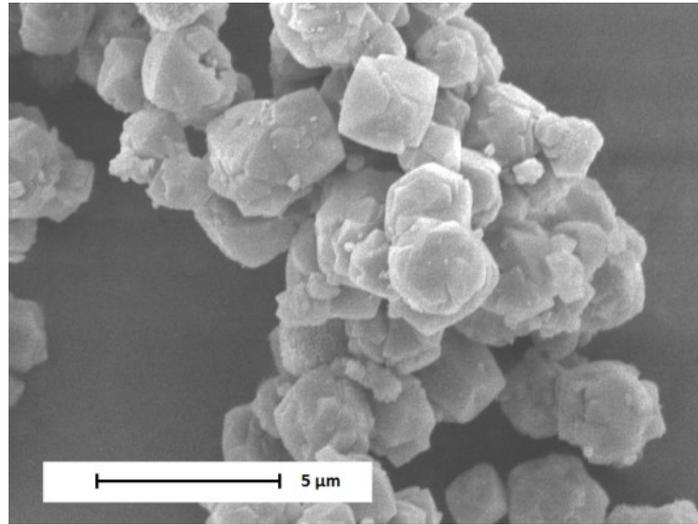


Figure II-10 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich[®]) : NaX microcristaux

Les rapports molaires Si/Al et Na/Al déterminés par spectrométrie de fluorescence X sont de 1,2 et 1,1 respectivement.

En raison de ce faible rapport Si/Al, cette zéolithe est considérée comme hydrophile. Cette zéolithe est placée dans un dessiccateur contenant une solution saturée de NaCl afin de garantir un taux d'humidité relative constant de 75,3 % (à 25 °C).[76] La quantité d'eau présente au sein de la porosité est stable et peut être connue.

L'analyse thermogravimétrique de cette zéolithe indique une teneur en eau, lorsque celle-ci est saturée, de 26 % en masse (cf. **Figure II-11**).

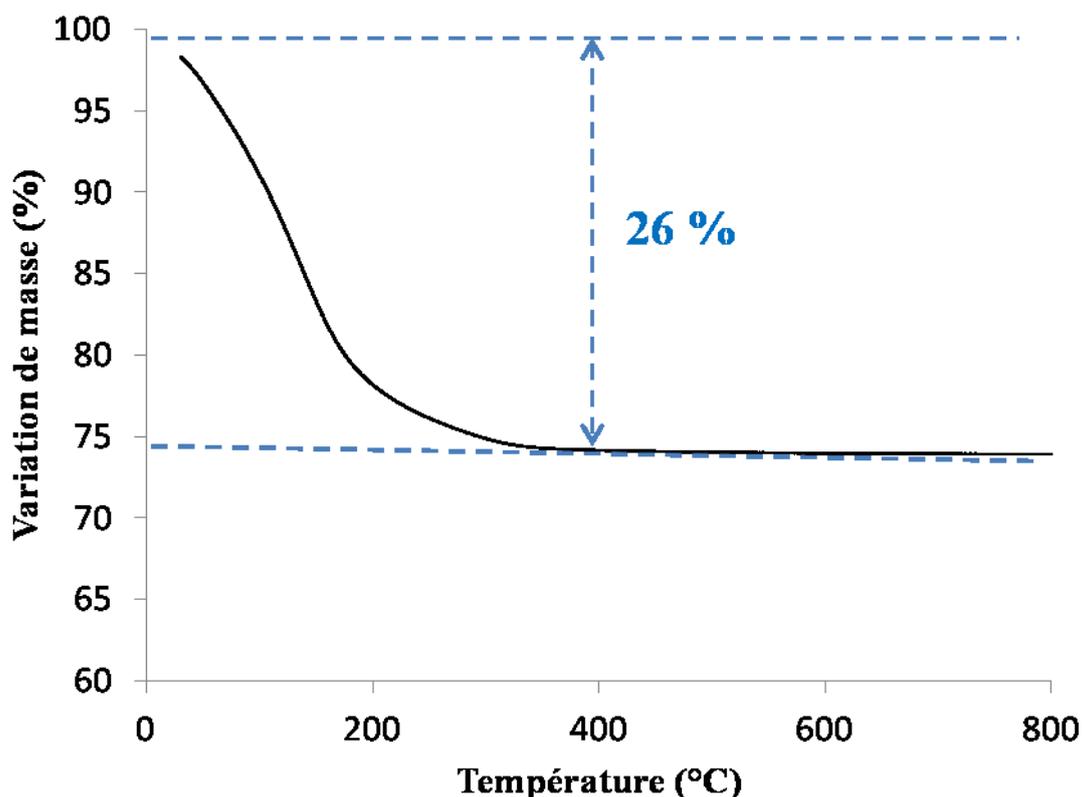


Figure II-11 : Thermogramme de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich®) : NaX microcristaux placée sous 75,3 % d'humidité relative (dans un dessiccateur contenant une solution saturée de NaCl à 25 °C). L'analyse a été réalisée sous air avec un pas de 2 °C/min.

L'application d'adsorption visée nécessite une activation de la zéolithe dans le but de libérer la totalité de la porosité. Une étude a été réalisée sur la zéolithe NaX dans le but de déterminer la température d'activation minimale pour éliminer la totalité des molécules d'eau physisorbées présentes dans la porosité. Pour cela, des analyses thermogravimétriques, réalisées à différentes températures (100, 200, 250 et 300 °C, sous diazote) maintenues pendant 5 heures, ont été effectuées. Les résultats sont présents sur la **Figure II-12**. Ils révèlent que plus la température est élevée, plus la déshydratation est rapide. Cette dernière est complète en 2 heures à 300 °C (cf. **Figure II-12** (d)).

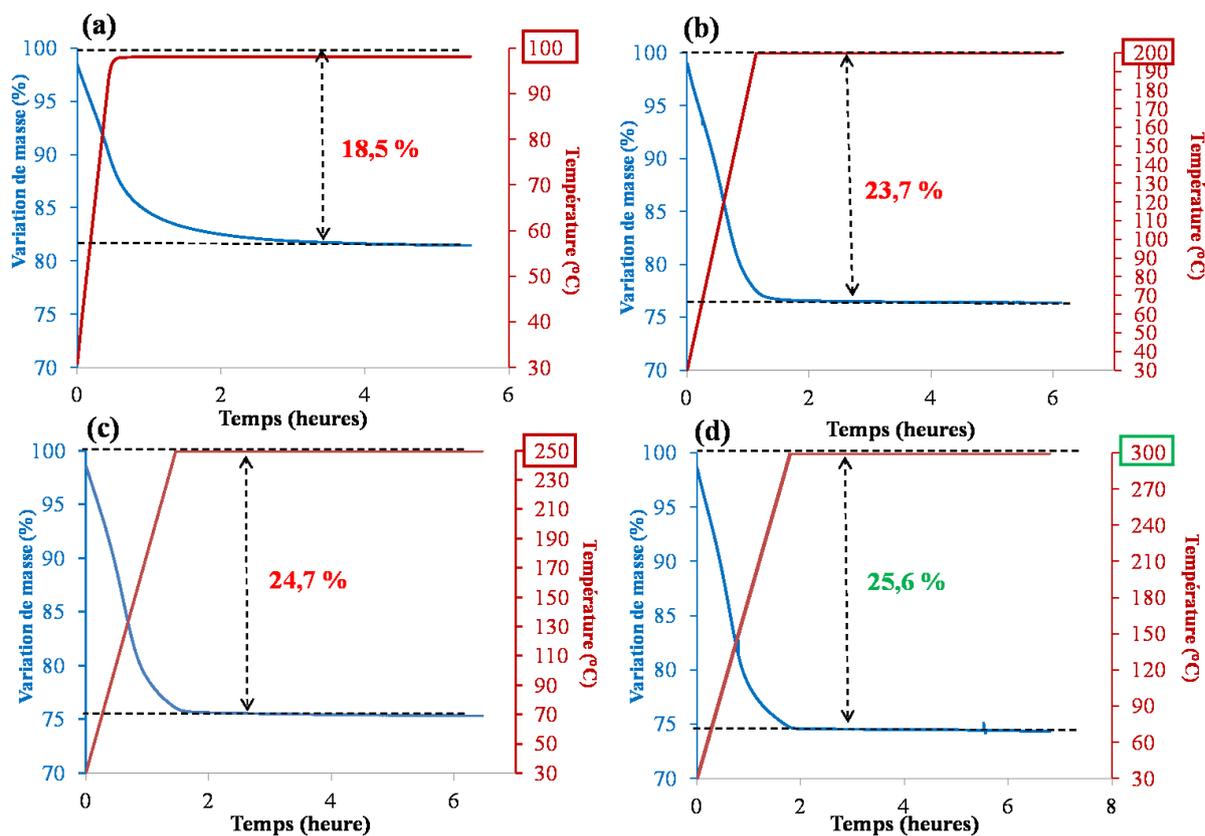


Figure II-12 : Thermogrammes de la zéolithe de type FAU commerciale (Sigma-Aldrich[®]) : NaX microcristaux placée sous 75,3 % d'humidité relative (dans un dessiccateur contenant une solution saturée de NaCl à 25 °C). Les analyses ont été réalisées sous diazote jusqu'à 100 (a), 200 (b), 250 (c) et 300 °C (d) avec un pas de 2,5 °C/min.

Toutefois, comme expliqué dans le **chapitre III**, l'utilisation d'un liant organique (carboxyméthylcellulose (CMC)) pour la formation des billes zéolithiques nous a obligé à fixer la température d'activation en dessous de la température de dégradation du liant. Ce dernier étant stable jusqu'à 240 °C (cf. thermogramme de la CMC dans la publication dédiée à l'élaboration de billes zéolithiques insérée dans le **chapitre III**), une activation sous flux de diazote à 200 °C durant 4 heures a été choisie pour activer l'ensemble des matériaux zéolithiques lors des différentes cinétiques d'adsorption de composés chlorés et ceci dans un souci de comparaison. Pour les isothermes d'adsorption/désorption du diazote, les échantillons zéolithiques seront activés à 150 °C sous vide durant 15 heures.

2.1.1.2) Zéolithe bêta : bêta-Na

Les cristaux de zéolithe bêta utilisés sont commercialisés par Clariant[®]. Ces cristaux étant sous forme protonée, il était nécessaire de réaliser des échanges dans le but de substituer ces protons par des cations sodium, ces derniers ayant déjà montrés leur intérêt pour l'adsorption de composés tels que les dioxines/furanes.[77, 78]

Pour ces échanges, une certaine quantité de zéolithe est mise en contact durant 5 heures, à 50 °C sous agitation magnétique avec une solution aqueuse de chlorure de sodium 1 M en utilisant un rapport massique liquide/solide de 25/1. Cette opération est répétée plusieurs fois et l'évolution de l'échange d'ions est suivie par spectrométrie de fluorescence X. Après trois échanges, 40 % des protons ont été remplacés par les ions sodium.

Les caractérisations ont été réalisées sur la zéolithe avant et après échanges : seules celles de la zéolithe ayant subi les trois échanges (bêta-Na (les protons de la zéolithe de Clariant® ont été échangés par des Na⁺) sont présentées ci-dessous.

La diffraction de rayons X (cf. **Figure II-13**) montre que l'échantillon correspond à un mélange de polymorphes A et B dans des proportions proches de 40 et 60 % respectivement.[79, 80]

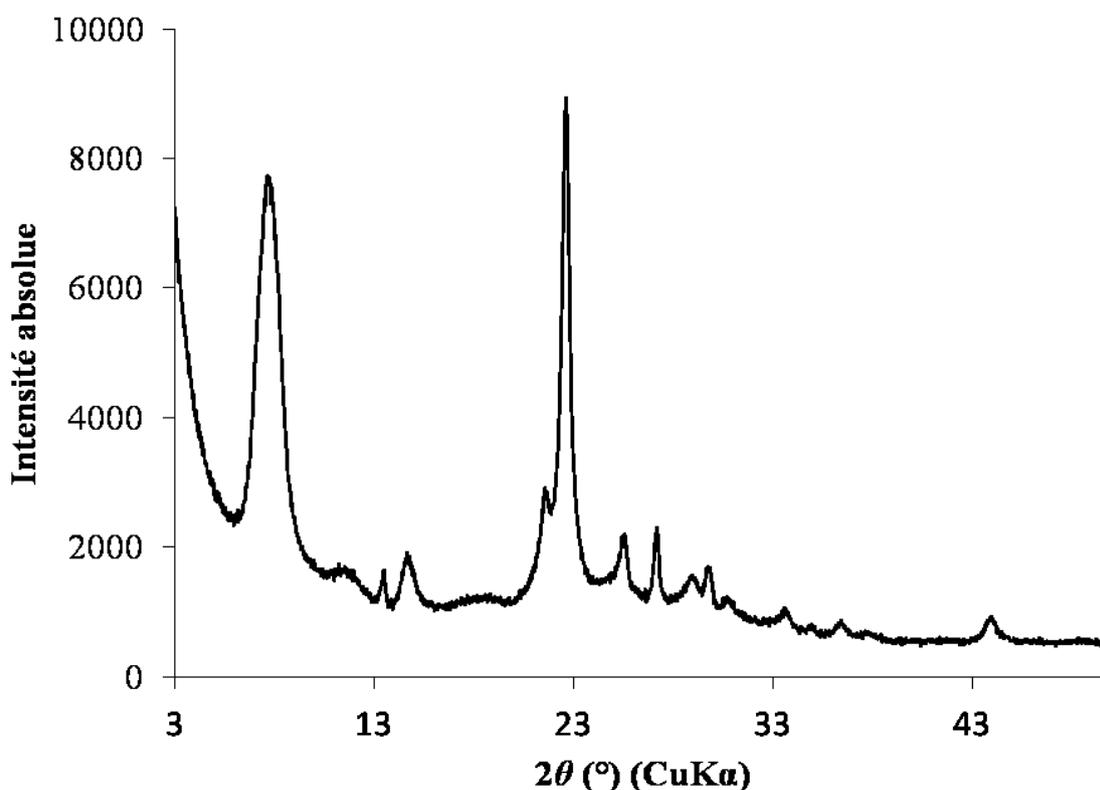


Figure II-13 : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe bêta commerciale (Clariant®) : bêta-Na (les protons de la zéolithe de Clariant® ont été échangés par des Na⁺)

Par mesures d'adsorption/désorption du diazote à 77 K (cf. isothermes obtenues sur la **Figure II-14**), un volume microporeux de 0,16 cm³/g, une surface spécifique de 490 m²/g et une surface externe de 130 m²/g sont obtenus. Ces valeurs sont en dessous de celles obtenues par Soulard *et al.* ($V_{\text{microporeux}} = 0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $S_{\text{BET}} = 560 \text{ m}^2/\text{g}$).[81] Ceci montre que l'échantillon zéolithique n'a pas une cristallinité optimale.

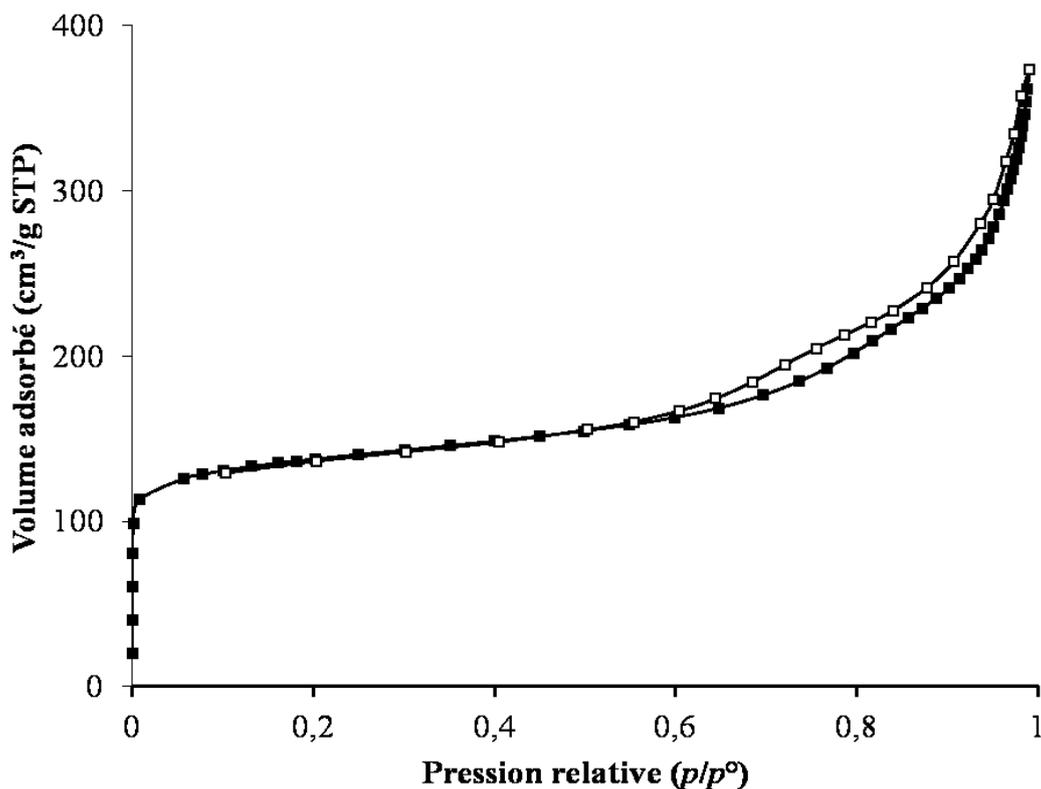


Figure II-14 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K de la zéolithe bêta commerciale (Clariant®) : bêta-Na (les protons de la zéolithe de Clariant® ont été échangés par des Na⁺)

Les isothermes d'adsorption/désorption du diazote présentent une variation du volume de diazote adsorbé à hautes pressions relatives ($p/p^{\circ} > 0,6$) traduisant la présence d'une mésoporosité intergrains.

La microscopie électronique à balayage confirme cette information, puisque des agglomérats mal définis de cristaux hétérogènes en taille (entre 50 et 300 nm) sont visibles (cf. **Figure II-15**).

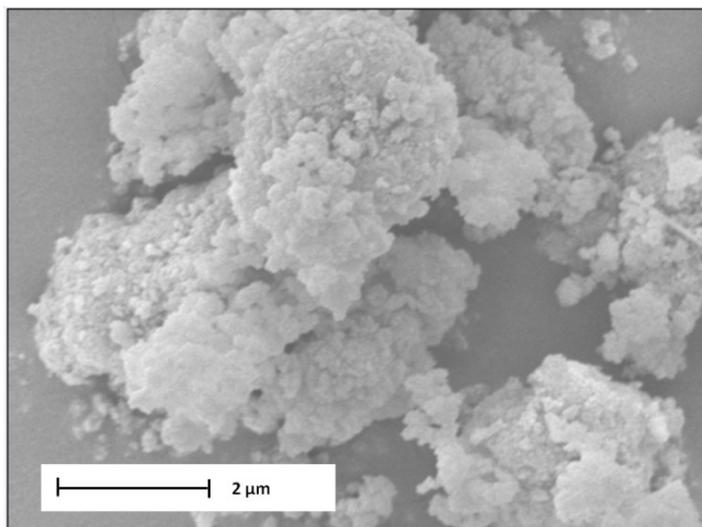


Figure II-15 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la zéolithe bêta commerciale (Clariant®) : bêta-Na (les protons de la zéolithe de Clariant® ont été échangés par des Na⁺)

Les rapports molaires Si/Al et Na/Al déterminés par fluorescence X sont évalués à 13 et 0,4, respectivement.

2.1.2) Cas des nanocristaux de zéolithe de type **EMT**

Lors de précédents travaux[18], il avait été montré que la zéolithe de type **EMT** avait de meilleures propriétés d'adsorption que la zéolithe de type **FAU** à même rapport molaire Si/Al (Si/Al=3,8). Il a également été démontré que plus le rapport molaire Si/Al était bas, plus la quantité de cation de compensation de type Na⁺ était importante (car la quantité d'aluminium augmente) et plus la capacité d'adsorption des dioxines est importante (cf. **Figure IV-7** dans le **chapitre IV**). Ceci a été expliqué par la présence d'interactions entre les électrons π des noyaux benzéniques des dioxines et les cations sodium. Ainsi, il s'avérait intéressant de préparer une zéolithe de type **EMT** possédant un rapport molaire Si/Al le plus bas possible. A ce jour, ce sont les nanocristaux de type **EMT** préparés suivant le protocole décrit par Ng *et al.* qui présentent le rapport molaire Si/Al le plus faible (Si/Al = 1,1).[82] Nous nous sommes donc orientés vers ce protocole pour notre étude. Toutefois, les étapes de séparation des phases solide et liquide du milieu réactionnel et les lavages à l'eau dé-ionisée décrites dans ce protocole sont longues et fastidieuses du fait de la taille nanométrique des cristaux. Ces étapes représentent un réel frein pour une potentielle industrialisation. Ainsi, nous avons ajouté au gel de préparation de la zéolithe (composition du gel : 1 Al₂O₃ ; 5 SiO₂ ; 17,5 Na₂O ; 340,3 H₂O), des molécules organiques de type triéthanolamine (TEA). Le but est d'agglomérer les cristaux de zéolithe afin de faciliter leur décantation, rendre possible leur filtration et ainsi éviter les étapes de centrifugation. Dans le cadre de ce travail de thèse, une étude a été menée avec cet objectif. Elle visait à déterminer la quantité de TEA nécessaire et idéale pour permettre l'agglomération des cristaux. Cette étude a fait l'objet d'une communication parue dans le journal *Microporous and Mesoporous Materials*. Celle-ci est présente ci-dessous accompagnée d'un résumé succinct.

Résumé de la publication

Ce travail porte sur l'optimisation du mode de synthèse des nanocristaux de zéolithe de type **EMT** proposé par Ng *et al.*[82] dans le but de permettre leur production en masse. Pour cela, l'ajout de TEA, connu pour ses propriétés complexantes avec l'aluminium et sa capacité à engendrer l'agglomération de cristaux[83] a été étudié. Dans le cadre de cette étude, différentes quantités de TEA ont été introduites au gel réactionnel dans le but de déterminer la

valeur optimale permettant l'agglomération des cristaux. Ainsi, les gels préparés ont la composition molaire suivante : 1 Al_2O_3 ; 5 SiO_2 ; 17,5 Na_2O ; x TEA ; 340,3 H_2O avec $x = 0, 0,05, 1, 2, 5$ ou 7. Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. En absence ou en présence de TEA, et quelle que soit sa quantité, des inter-croissances ou un mélange physique de zéolithes de types **EMT/FAU** en proportion 70 %/30 % respectivement est obtenu.

Lorsque de faibles quantités de TEA sont ajoutées ($x = 0,05-2$), une agglomération insuffisante est observée et ne peut permettre la filtration des cristaux. Lorsque la quantité de TEA est trop importante ($x > 2$), un ralentissement de la cinétique de cristallisation due à l'appauvrissement de la réserve en aluminium libre est constatée. Ainsi, une augmentation de la durée du traitement à 30 °C a été nécessaire pour répondre à ce ralentissement de cinétique de cristallisation. Par ailleurs, il a été montré que l'introduction de 5 équivalents de TEA était la quantité optimale pour la formation d'agglomérats de cristaux (cf. **Figure II-16**) filtrables et donc industrialisables en grandes quantités.

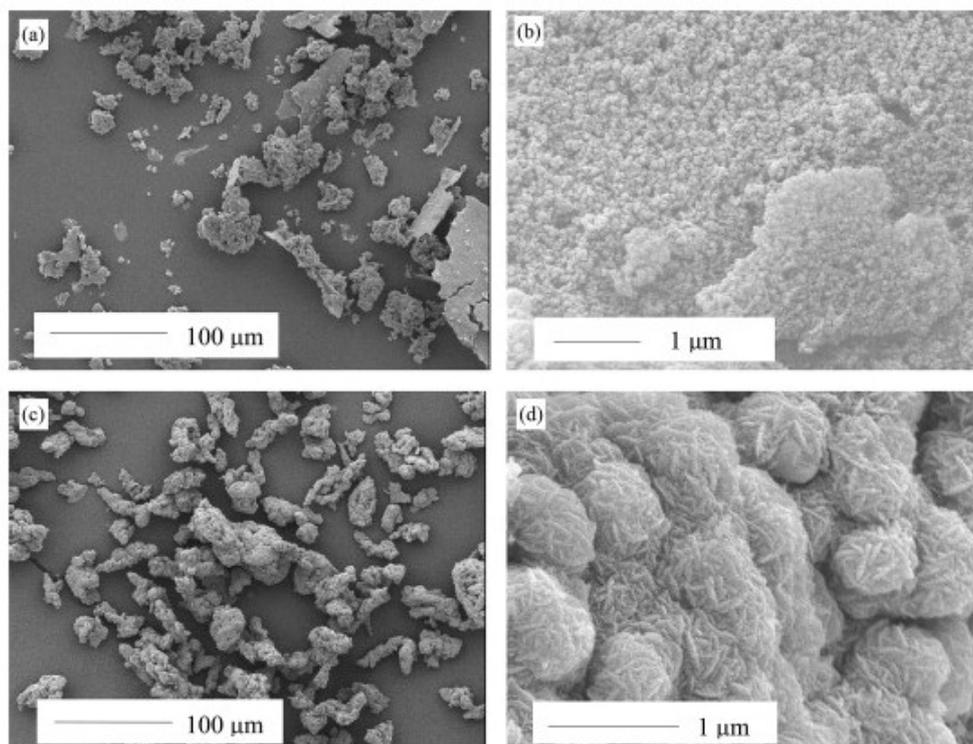


Figure II-16 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons synthétisés en l'absence ((a), (b)) ou en présence de TEA ($x = 5$) ((c), (d)) après 7 jours de traitement à 30 °C

Publication parue dans le journal *Microporous and Mesoporous Materials*
(Elsevier)

One shot synthesis of EMT-type zeolite nanocrystals aggregates
for
potential industrial applications

Laetitia Bullo, Benjamin Mulot, Angélique Simon-Masseron, Gérald Chaplais, T. Jean
Daou, Joël Patarin

Microporous Mesoporous Mater. 210 (2015) 194-198



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Short communication

One shot synthesis of EMT-type zeolite nanocrystals aggregates for potential industrial applications

Laetitia Bulot ^{a,b}, Benjamin Mulot ^a, Angélique Simon-Masseron ^a, T. Jean Daou ^{a,*},
Gérald Chaplais ^a, Joël Patarin ^{a,**}^a Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France^b French Agency for Environment and Energy Management, 20 Avenue du Grésillé, BP 90406 49004 Angers Cedex 01, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 November 2014

Received in revised form

15 January 2015

Accepted 21 January 2015

Available online 29 January 2015

Keywords:

EMT-type zeolite

Zeolite

Triethanolamine

Nanocrystal aggregates

Organic additive

ABSTRACT

The present study demonstrates an optimized procedure for mass production of EMT-type structure zeolite. The introduction of triethanolamine (TEA) in the synthesis gel leads to the formation of larger and agglomerated nanocrystals. The obtained particles can be easily recovered from the reaction medium by filtration and washing without the use of high speed centrifugation. This simple approach paves a new way for energy-efficient synthesis of nanoporous materials for potential industrial applications.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

EMC-2 zeolite (EMT-type structure), the hexagonal analogue of faujasite (FAU-type structure), is constituted of sodalite cages linked through double six-rings. The structure results along the c axis from a stacking of faujasite sheets connected through D6R units by a mirror plane symmetry operation whereas, for faujasite this connection occurs through an inversion center symmetry operation [1–3]. EMC-2 zeolite features two types of cages: a larger hypercage (1.24 nm³) and a smaller ellipsoid hypocage (0.61 nm³) [2,3]. Since the successful synthesis of this zeolite by Guth and co-workers using the 18-crown-6 ether as structure-directing agents (SDA) [4,5], there has been much interest in this potentially useful large-pore zeolite. The EMC-2 zeolite presents an improved catalytic activity compared to the faujasite in terms of n-alkane isomerization, nitrobenzene conversion and n-heptane cracking [5–7]. However, the high-cost of 18-crown-6 ether hindered the practical applications of EMC-2 zeolite in industrial catalytic reactions.

Therefore, many studies have been carried out in order to reduce the cost of this zeolite by using less expensive SDA, but did not afford pure EMT phase. Recently, Mintova and co-workers christened the dawn of new SDA-free synthesis route of EMC-2 zeolite nanoparticles by controlling the zeolite nucleation kinetic. These nanosized EMC-2 crystals with size ranging from 6 to 15 nm and a silicon to aluminum molar ratio of about 1.1 were obtained at low temperature (30 °C) after 36 h of conventional thermal treatment [8]. The use of low temperature is the key to the thermodynamic control of the crystal growth since these conditions allow to collect the nanocrystalline state just after nucleation and before the growth to a more stable phase [8]. This way represents a first step towards the industrialization of the EMC-2 zeolite synthesis process. However, due to the nanometric size of the particles, the solid–liquid separation have to be done using high speed centrifugation which is time and energy consuming and compromises large scale production of EMC-2 zeolites. Controlling the particle agglomeration or increasing the particle size without affecting the properties of the EMC-2 zeolite may allow to simplify and to reduce the cost of the synthesis. Herein, we show that by adding organic additives, such as triethanolamine (TEA) to the synthesis gel of the above described EMC-2 zeolite nanocrystals, we are able to aggregate this organic-free nanocrystals allowing their easiest

* Corresponding author. Tel.: +33 3 89 33 67 39.

** Corresponding author. Tel.: +33 3 89 33 68 80.

E-mail addresses: jean.daou@uha.fr (T.J. Daou), joel.patarin@uha.fr (J. Patarin).

filtration and washing. In addition, the resulting EMC-2 zeolite crystals are free from TEA molecules. Such aggregates may have a potential in the environmental field by allowing the adsorption of pollutants (dioxins, furans).

2. Experimental

The increase of crystal size using organic additives was first reported by Charnell [9]. By adding TEA to the conventional synthesis gel of LTA-type zeolite, he was able to increase the Na-A cubic zeolite crystal size up to 60 μm . It was suggested that TEA additive possesses a “stabilizing and buffering” effect which increases the crystal size.

The synthesis of organic-free EMC-2 zeolite was done according to the procedure described by Mintova and co-workers [8]. The gel preparation and thermal treatment were performed using polypropylene bottles. First, 13.6 g of sodium hydroxide (Riedel-de-Haën; 98%) was homogenized in 61.6 g of deionised water. Then, 2.04 g of sodium aluminate (Strem Chemicals, 56.7% Al_2O_3 , 39.5% Na_2O) were added under magnetic stirring until the solution became completely transparent. 12.643 g of sodium silicate (Sigma–Aldrich, 26.5% SiO_2 , 10.6% Na_2O) were then added under vigorously stirring. After 10 min of magnetic stirring a milky solution is obtained. Finally, in order to increase the particle size, a certain amount of TEA additive (Acros Organic, 99%) was added to the gel under magnetic stirring. After 5 min of magnetic stirring a clear solution is obtained with the following gel molar composition: 5 SiO_2 :1 Al_2O_3 :17.5 Na_2O : x TEA: 340 H_2O ; with x = 0, 0.05, 1, 2, 5 and 7 (x being the molar composition of the TEA additive in the synthesis gel). The obtained clear solution was then left at room temperature during 15 h under magnetic stirring prior to be heated at 30 °C for 36 h to 7 days. After synthesis the product was filtrated or centrifugated and then washed with deionised water several times. The obtained solid was then dried using a lyophilizer.

3. Results and discussion

For the low amounts of TEA additives in the synthesis medium (x = 0.05–2) only a slight aggregation of the crystals is observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), which is not enough to overcome the use of the centrifugation in order to separate the crystals from the rest of the solution. Similarly, we did not notice any modification in the chemical composition, the silicon to aluminum molar ratio was always unchanged ($\text{Si}/\text{Al} = 1.1$). While increasing the TEA amount above 2 equivalents (x > 2) in the reaction medium, the crystallization kinetic is inhibited by the depleted reservoir of free aluminum species. This phenomenon gives rise to longer crystallization times and larger agglomerated crystals but the silicon to aluminum molar ratio of the obtained material was always unchanged ($\text{Si}/\text{Al} = 1.1$).

After the optimization of the synthesis conditions, the best result was found for the sample synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA (x = 5) and after 7 days of thermal treatment at 30 °C. This optimized sample presents large zeolite aggregates as shown in Fig. 1c and d. These agglomerates of crystals of around 1 μm in size are constructed of zeolitic nanosheets/nanoplatelets (30–60 nm in thickness) in a house-of-cards-like assembly with wide macroporous interstices between the nanosheets/nanoplatelets stacking (Fig. 1 and Fig. S2b). Whereas, the EMC-2 zeolite sample synthesized in the absence of TEA (x = 0) after 7 days of synthesis at 30 °C shows nanoparticles with a size ranging from 6 to 15 nm (Fig. 1a and b and Fig. S2a). It is worthy to note that no modification in the crystallization rate nor in the crystal size were observed when the thermal treatment time increases from 36 h to 7 days for the samples synthesized in the absence of TEA.

Several works [10–13] have reported the same behaviour (crystal growth) when adding TEA additive to the zeolite synthesis gel.

The purity and crystallinity of the samples were checked by XRD (Fig. 2). Peaks indexation revealed the presence of both EMT and FAU (NaX) crystalline phases. Quantification of these crystalline

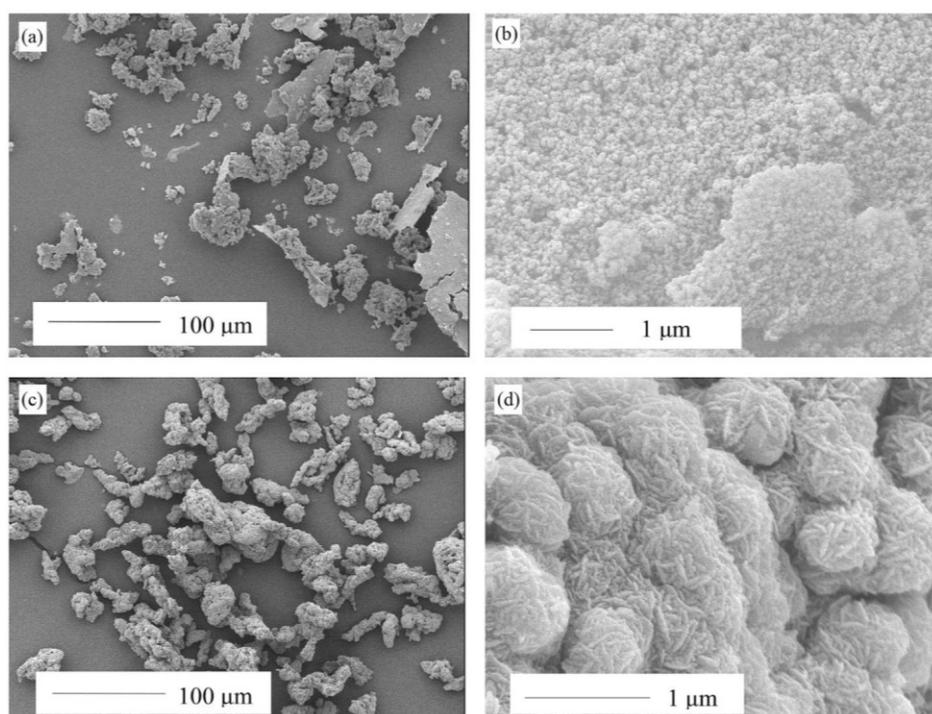


Fig. 1. SEM images of the zeolite samples synthesized in the absence (a,b) or in the presence of TEA additive (x = 5) (c,d) after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

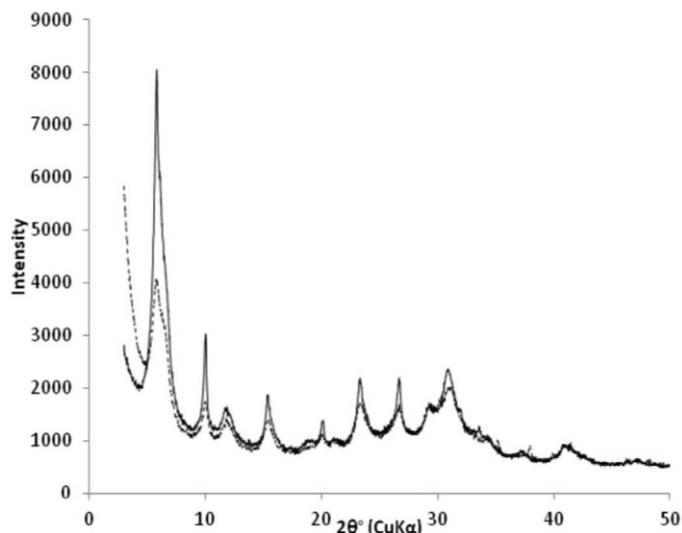


Fig. 2. XRD patterns of the zeolite sample synthesized in the absence (dotted line) and with 5 equivalents of TEA (full line) after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

phases was achieved using the method developed by Treacy and co-workers [14]. This method is based on a computer algorithm simulating the X-ray diffractograms of several EMT and FAU crystalline phase mixtures. For all the products synthesized in the presence or in the absence of TEA in the reaction medium after 7 days of thermal treatment at 30 °C, the proportion of crystalline phases of EMC-2 and NaX zeolites are estimated at 70% and 30%, respectively (Fig. S1).

The sample synthesized in the presence of TEA ($x = 5$) presents a higher crystallinity state compared to the one synthesized in the absence of TEA whose XRD pattern shows broader and less intense peaks (see Fig. 2). This result reflects an increase in crystal size in the presence of TEA ($x = 5$) and confirms the observations made by Scanning Electron Microscopy (SEM) or Transmission Electron Microscopy (TEM) (Fig. S2). It has been postulated that the TEA acts as a stabilizing and complexing agent [9,15,16]. As mentioned in the experimental section, the increase of crystal size using organic additives was first reported by Charnell [9]. TEA has the ability to form robust monomeric tricyclic structure because of its chelating property with Al^{3+} [16,17]. This strong complexing ability of TEA molecules with the metal ions enables the formation of Al–TEA complexes. Scott and co-workers have suggested that TEA has optimum structure and electronic configuration for aluminum complexation under zeolite synthesis conditions [15]. Their studies revealed that the three hydroxyl and ternary amine groups of TEA molecule were necessary for the complexation success and nucleation suppression. Indeed, the nuclei formation is suppressed with

the addition of complexing agent (TEA) and larger crystals were then obtained [16].

Thanks to the formation of aggregates, the introduction of a certain amount of TEA in the reaction medium enables filtration. When the content of TEA in the synthesis gel increases, the filtration process is faster and more feasible. The upper introduction limit of TEA in the synthesis medium is 5 equivalents because above this value no crystallized phase is observed after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

The introduction of 5 equivalents of TEA in the reaction medium leads to larger and agglomerated nanocrystals as shown above, thereby allowing the easiest filtration of the obtained powder. Filtration and washing were carried out within 10 min. This represents a huge advantage for the synthesis of EMC-2 zeolite at the industrial scale. In the absence of TEA in the reaction medium, viscous gel is obtained making the solid–liquid separation impossible due to the pore blocking of the filter by the resulting gel.

Unfortunately, a marked reduction in synthesis yield relative to aluminum is observed with the introduction of TEA surfactant to the synthesis medium. This yield decreases from 66% for the conventional synthesis (in the absence of TEA) to 20% for the sample synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA (see Table 1). This reduction would be explained by the fact that a part of the introduced aluminum is complexed by the TEA molecules and therefore does not react with the silica to form the zeolite. Scott and co-workers have suggested that TEA may reduce the concentration of “free aluminum” in the gel synthesis and act as an “aluminum scavenger” which is coherent with our results [18]. However, the yield problem could be solved by increasing the aluminum (alumina) concentration in the starting gel (see Table 1). Thermal Gravimetric Analysis (TGA, Fig. S3) and ^1H liquid Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopic investigations (not shown) reflected the absence of TEA molecules in the final product. Indeed, ^1H liquid NMR analyzes reveal less than one molecule per unit cell of EMT- and FAU-type zeolite product. It seems that almost all the TEA molecules are removed during the washing process. This can be explained by the formation of hydrogen bonds formed between the ternary amine group of TEA and hydrogen atoms of water. Thus, the advantage of an organic molecule free system is retained. The TEA molecules can be easily recovered from the washing solution and reused again for the synthesis of EMC-2 zeolite crystal aggregates.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the absence and in the presence of TEA additive in the synthesis medium are presented in Fig. 3. A type I isotherm, characteristic of purely microporous materials, is observed when 5 equivalents of TEA were added to the initial synthesis gel. Whereas, the isotherms of the product obtained in the absence of TEA show a hysteresis loop at high relative pressures revealing an intergrain porosity, which is associated with the small

Table 1

Yields of the syntheses done in the absence of TEA additive: $x = 0$ (reference) and in the presence of TEA additive: $x = 5$ with 1, 1.5 and 2 equivalents of Al_2O_3 in the starting gel after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

Sample	Reference	Product synthesized with 5 equivalents of TEA	Product synthesized with 5 equivalents of TEA	Product synthesized with 5 equivalents of TEA
Gel composition	1 Al_2O_3 ; 5 SiO_2 ; 17.5 Na_2O ; 340 H_2O	1 Al_2O_3 ; 5 SiO_2 ; 17.5 Na_2O ; 340 H_2O ; 5 TEA	1.5 Al_2O_3 ; 5 SiO_2 ; 17.5 Na_2O ; 340 H_2O ; 5 TEA	2 Al_2O_3 ; 5 SiO_2 ; 17.5 Na_2O ; 340 H_2O ; 5 TEA
Alumina quantity (equivalent)	1	1	1.5	2
Crystallization time	36 h	7 days	7 days	7 days
Yield _{Si} ^a	30%	9%	24%	44%
Yield _{Al} ^b	66%	20%	31%	50%

^a The yield was calculated from the amount of silicon present in the zeolite framework over the initial used amount of silicon in the starting gel.

^b The yield was calculated from the amount of aluminum present in the zeolite framework over the initial used amount of aluminum in the starting gel.

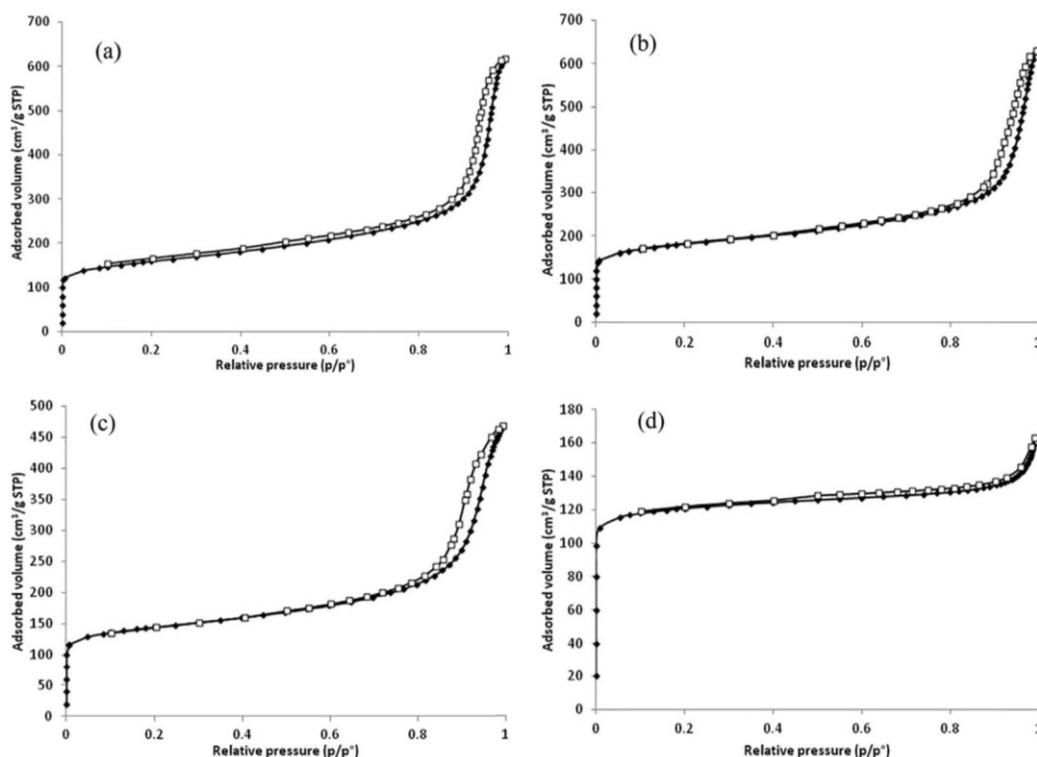


Fig. 3. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the absence of TEA additive ($x = 0$) after 36 h (a) or 7 days (b) of thermal treatment at 30 °C and in the presence of 2 (c) or 5 (d) equivalents of TEA after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

Table 2

Textural properties of zeolite samples synthesized in the absence or the presence of TEA additive in the synthesis medium.

Isotherm	Sample	Crystallization time	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	$S_{\text{ext}}^{\text{b}}$ (m^2/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{meso}}^{\text{d}}$ (cm^3/g)
(a)	Reference	36 h	571	230	0.17	0.80
(b)	Reference	7 days	600	228	0.17	0.80
(c)	Product synthesized with 2 equivalents of TEA	7 days	534	179	0.14	0.49
(d)	Product synthesized with 5 equivalents of TEA	7 days	471	20	0.18	/

^a S_{BET} : specific surface area.

^b S_{ext} : external surface area.

^c V_{micro} : micropore volume (determined by the t-plot method).

^d V_{meso} : mesopore volume (determined by the BJH method).

particle size of the zeolite. The product obtained in the presence of 5 equivalents of TEA presents a higher microporous volume compared to the one synthesized in the absence of TEA in the synthesis gel. This result corroborates with the higher crystallinity state observed above by XRD analysis for the product obtained in the presence of 5 equivalents of TEA. The external surface area of the synthesized samples shown in Table 2 seems to decrease by increasing the TEA amount in the synthesis gel. This result is in good agreement with the increase of the particle size observed by XRD, SEM and TEM analysis.

4. Conclusion

In conclusion, the addition of 5 equivalents of TEA additives to the zeolite EMC-2 nanocrystals synthesis gel leads to the formation of larger and agglomerated crystals. The obtained particles can be easily recovered by filtration from the synthesis medium and washed which makes the mass production of EMC-2 zeolites possible providing excellent opportunities for both fundamental and industrial applications. In addition, the final product is always

free of organic molecules which does not need calcinations. At last, even if the yield decreases sharply with the use of TEA, this problem can be overcome with different solutions such as the increase of the crystallization time or an increase of the amount of aluminum introduced in the starting gel. These methods are currently under investigation.

Acknowledgements

The authors would like to thank Loic Vidal for collecting the TEM images, Laure Michelin, Ludovic Josien and Habiba Nouali for their assistance with the XRD and Nitrogen adsorption-desorption measurements. A special thank goes to the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) (grant number : TEZ 13-17) and ENSCMu Foundation for their financial supports.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.033>.

References

- [1] J. Dhainaut, T.J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.* 174 (2013) 117–125.
- [2] E.J.P. Feijen, K. De Vadder, M.H. Bosschaerts, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2950–2957.
- [3] C. Baerlocher, L.B. McCusker, R. Chiappetta, *Microporous Mater.* 2 (1994) 269–280.
- [4] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, *Zeolites* 10 (1990) 546–552.
- [5] F. Dougnier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* 12 (1992) 160–166.
- [6] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 721.
- [7] T.J. Daou, M. Boltz, L. Tzani, L. Michelin, B. Louis, *Catal. Commun.* 39 (2013) 10–13.
- [8] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* 335 (2012) 70–73.
- [9] J.F. Charnell, *J. Cryst. Growth* 8 (1971) 291–294.
- [10] L.B. Sand, A. Sacco Jr., R.W. Thompson, A.G. Dixon, *Zeolites* 7 (1987) 387–392.
- [11] S. Ferchiche, M. Valcheva-Traykova, D.E.W. Vaughan, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., *J. Cryst. Growth* 222 (2001) 801–805.
- [12] S. Ferchiche, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 773–780.
- [13] L. Woo-Taik, J. Gyo-Cheol, P. Chang-Kun, P. Jong-Sam, K. Young-Hun, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 41–48.
- [14] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. Soc. Ser.* 433 (1991) 499.
- [15] G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon, A. Sacco Jr., *Zeolites* 10 (1990) 44–50.
- [16] C. Berger, R. Glaser, R.A. Rakoczy, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 333–344.
- [17] A.A. Niiini, J. Pinkas, W. Plass, V.G. Young, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2137–2141.
- [18] G. Scott, A.G. Dixon, A. Sacco Jr., R.W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 363–372.

Comme énoncé en conclusion de la précédente publication, l'ajout d'une telle quantité de TEA ($x = 5$) nécessaire à l'agglomération des cristaux induit une diminution drastique du rendement (diminution d'un facteur 3 du rendement calculé par rapport au silicium). Ceci s'explique par la complexation d'une partie de l'aluminium par la TEA, diminuant alors sa quantité directement utilisable pour la formation de la zéolithe. Ainsi, des travaux complémentaires à cette dernière ont été menés dans le but d'augmenter au maximum ce rendement et ainsi éviter que la filtration rendue possible par l'ajout de TEA ne soit associée à une diminution de la quantité de produit obtenu. Ces études ont fait l'objet d'une publication parue dans le journal *Comptes Rendus Chimie*. Cette publication est jointe au chapitre et un résumé est donné ci-dessous.

Résumé de la publication

Le travail de cette publication porte sur l'étude de différents moyens envisagés pour l'augmentation du rendement et/ou de l'état cristallin des agglomérats de nanocristaux de zéolithe de type **EMT/FAU** (en proportion 70/30 %) obtenus en présence de triéthanolamine (TEA).

Les différents paramètres étudiés sont les suivants :

- ✓ influence de la quantité d'aluminate de sodium introduit dans le milieu réactionnel,
- ✓ influence de la durée du traitement à 30 °C,
- ✓ influence de l'ajout de germes (microcristaux ($\text{Si/Al} = 3,9$) et nanocristaux ($\text{Si/Al} = 1,1$) de zéolithe de type **EMT**) sur la cinétique de cristallisation.

Pour différencier les différents échantillons obtenus, une nomenclature dépendant des paramètres de synthèse étudiés est utilisée. Ainsi, comme expliqué dans la publication, chaque échantillon est référencé sous la dénomination : $S_{x,y,z,w}$, où x et y représentent les compositions molaires (en équivalents) en Al_2O_3 et TEA dans le gel réactionnel, respectivement. z correspond à la durée (en jours) du traitement à 30 °C et w se réfère au pourcentage en masse de germes éventuellement ajoutés, ainsi qu'à la nature de ces germes (N pour les nanocristaux et B pour les gros cristaux).

En ce qui concerne le premier paramètre, il s'avère que l'augmentation de la quantité d'aluminate de sodium peut être une option pour augmenter le rendement sans affecter le volume microporeux du solide obtenu. En effet, lorsque la quantité d' Al_2O_3 est doublée, le rendement par rapport à l'aluminium est multiplié par 2,6 et le rendement par rapport au

silicium est multiplié par un facteur 4,9. Ceci permet d'augmenter la quantité de produit obtenue et ainsi de réduire les quantités des précurseurs (silicates de sodium et d'aluminium) n'ayant pas réagi. Par ailleurs, la diffraction de rayons X (cf. **Fig. 1** de la publication) révèle une très légère baisse de la qualité cristalline * lorsque la composition molaire en Al_2O_3 est supérieure à 1 équivalent (composition du gel de réaction du protocole de Ng *et al.*[82]). Les pics de diffraction sont également plus larges lorsque la composition molaire en Al_2O_3 est supérieure à 1 équivalent. Ceci traduit une diminution de la taille des cristaux, ce qui est confirmé par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission comme en témoigne les clichés des cristaux obtenus avec les deux quantités (en équivalents) extrêmes d' Al_2O_3 (1 et 2,27 équivalents) présents sur la **Figure II-17**.

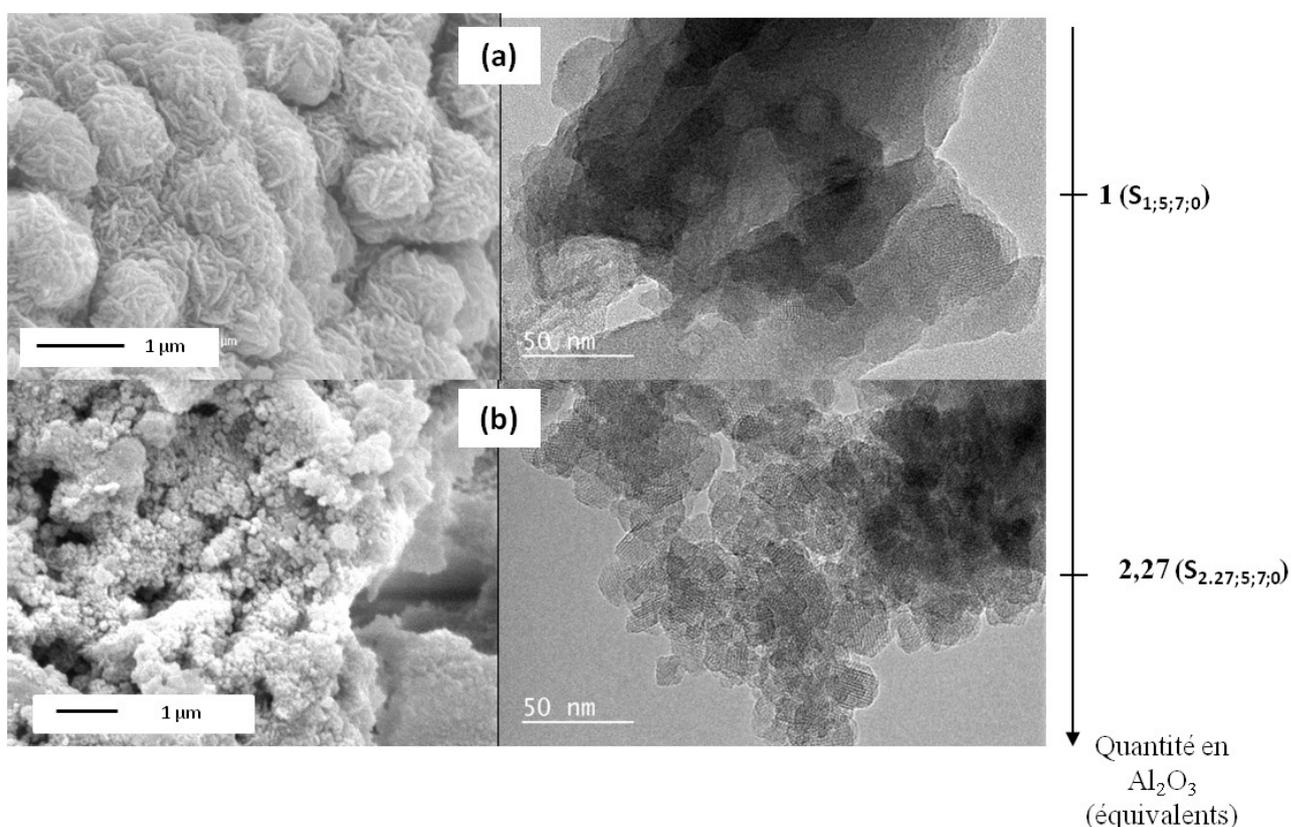


Figure II-17 : Clichés de microscopie électronique à balayage des cristaux synthétisés avec (a) 1 et (b) 2,27 équivalents d' Al_2O_3

* Depuis la rédaction de l'article, nous nous sommes aperçus que des contradictions pouvaient apparaître entre les termes « taux de cristallisation » (lié au rendement et employé à tort dans la publication) et « qualité cristalline » (terme préférable). Les modifications nécessaires ont été apportées dans le manuscrit.

Cette diminution de la taille des cristaux est en accord avec l'allure des isothermes d'adsorption/désorption du diazote (**Figure 3** de la publication). Ces isothermes montrent une augmentation du volume de diazote adsorbé à haute pression relative traduisant une porosité intergrains similaire à celle observée dans le cas des nanocristaux de zéolithe **EMT** synthétisés en l'absence de TEA. Dans ce cas, la filtration devient impossible lorsque la quantité d'aluminate de sodium est supérieure à 1 équivalent ce qui est cohérent avec la diminution de la taille des agglomérats.

L'augmentation de la durée du traitement à 30 °C entraîne une augmentation du rendement, du taux de cristallisation et du volume microporeux. La diffraction de rayons X montre des pics mieux définis (plus fins et plus intenses) lorsque la durée du traitement à 30 °C augmente (cf. **Fig. 4** de la publication). Ceci traduit un taux de cristallisation plus élevé, ce qui est vérifié par adsorption/désorption du diazote révélant des volumes microporeux plus importants (augmentation jusqu'à un volume microporeux de 0,27 cm³/g lorsque la durée du traitement à 30 °C est de 42 jours).

Comme précisé précédemment, les nanocristaux (mêmes ceux obtenus avec le protocole de Ng *et al.*[82]) sont en réalité constitués d'un mélange de zéolithe de type **EMT** et **FAU** en proportion 70/30 %, respectivement. Lorsque la durée du traitement à 30 °C atteint 42 jours, cette proportion s'inverse (intercroissance ou mélange physique de zéolithes de type **EMT** et **FAU** en proportion 30/70 %, respectivement).

La microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission indiquent une augmentation de la taille des cristaux lorsque la durée du traitement thermal à 30 °C augmente. Ainsi, les nanofeuillets/nanoplaquettes (30-60 nm d'épaisseur) composant les agglomérats obtenus après 7 jours de traitement thermal sont progressivement transformés en un mélange de cristaux hexagonaux caractéristiques de la zéolithe de type **EMT** et de bipyramides caractéristique de la zéolithe de type **FAU** comme représentés sur les clichés de microscopie électronique à balayage présents en **Figure II-18**. La taille moyenne des cristaux est évaluée à 150 et 500 nm pour ceux obtenus après 15 jours et 6 semaines, respectivement.

Quelle que soit la durée du traitement à 30 °C, la filtration est possible.

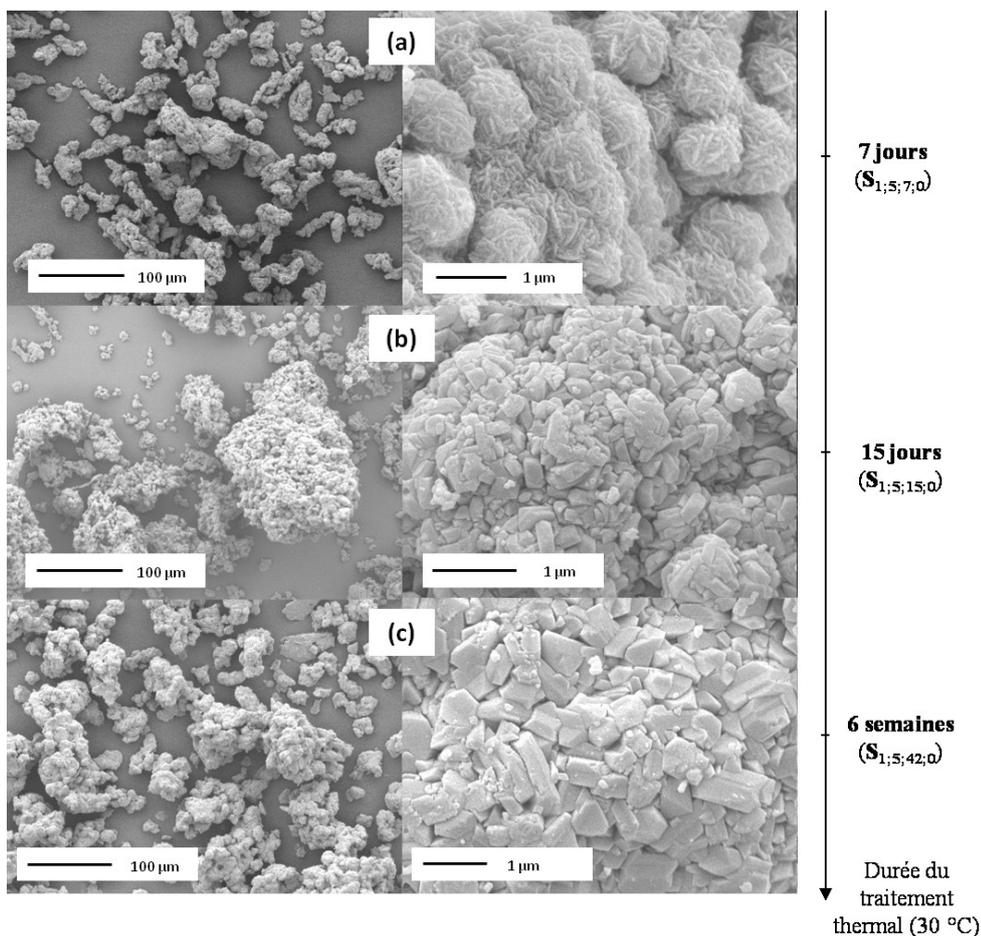


Figure II-18 : Clichés de microscopie électronique à balayage des cristaux obtenus après (a) 7 jours, (b) 15 jours, (c) 6 semaines de traitement thermal à 30 °C

Le rendement (relatif à l'aluminium) est multiplié par 2 et 2,5 lorsque la durée du traitement passe de 7 jours à 15 jours et 6 semaines, respectivement.

L'ajout de germes de zéolithe **EMT** (calcinée) provoque, certes, une diminution du rendement (quantité de solide récupéré) mais permet également une amélioration de la qualité cristalline * et du volume microporeux des agglomérats **EMT/FAU**. Ceci est très intéressant pour l'application visée en adsorption et est cohérent avec la littérature. En effet, l'introduction de germes dans les milieux de synthèse est connue pour permettre une augmentation de la cinétique de cristallisation.[84–87]

* Depuis la rédaction de l'article, nous nous sommes aperçus que des contradictions pouvaient apparaître entre les termes « taux de cristallisation » (lié au rendement et employé à tort dans la publication) et « qualité cristalline » (terme préférable). Les modifications nécessaires ont été apportées dans le manuscrit.

La diffraction de rayons X révèle des pics de diffraction mieux définis lorsque 4 % en masse (relativement à la quantité de silice introduite) de germes sont introduits. Ceci est cohérent avec la manométrie d'adsorption/désorption du diazote qui montre une augmentation du volume microporeux jusqu'à 0,26 et 0,27 cm³/g lorsque 4 % (en masse) de germes de type EMC-2 nanocristaux et gros cristaux conventionnels, respectivement, sont introduits.

Le rapport molaire Si/Al des matériaux finaux est toujours égal à 1,1, ce qui semble toutefois montrer que la majeure partie des germes a été consommée pour la formation des nanofeuillets/nanoplaquettes.

Publication parue dans le journal *Comptes Rendus Chimie* (Elsevier)

Synthesis of EMT/FAU-type zeolite nanocrystal aggregates in
high yield and crystalline form

Laetitia Bullo, Angélique Simon-Masseron, Gérald Chaplais, T. Jean Daou, Joël Patarin

C. R. Chim., 19 (2016) 475-485



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Synthesis of EMT/FAU-type zeolite nanocrystal aggregates in high yield and crystalline form

Synthèse d'agrégats de nanocristaux de zéolithe de type EMT/FAU avec un rendement et un état cristallin élevés

Laetitia Bullo^{a, b}, T. Jean Daou^{a, *}, Angélique Simon-Masseron^a,
Gérald Chaplais^a, Joël Patarin^{a, **}

^a Université de Strasbourg (UDS), Université de Haute Alsace (UHA), Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3B, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

^b French Environment and Energy Management Agency, 20 avenue du Grésillé, BP 90406 49004 Angers Cedex 01, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 May 2015

Accepted 5 October 2015

Available online 5 February 2016

Keywords:

Zeolite

EMT-type zeolite

FAU-type zeolite

Nanocrystal aggregates

Synthesis yield

Crystallization rate

Mots-clés:

Zéolithe

Zéolithe de type EMT

Zéolithe de type FAU

Agrégats nanocristallins

Rendement de la synthèse

Taux de cristallisation

ABSTRACT

This work focuses on different ways to improve the yield and/or the crystalline quality of EMT/FAU-type zeolite nanocrystal aggregates obtained in the presence of organic additive triethanolamine (TEA). The increase of the amount of aluminum reagent enhances the synthesis yield by a factor of 2.5 without affecting the crystallization rate and the microporous volume. On the other hand, the increase of the thermal treatment time allows to increase the synthesis yield, the crystallization rate and the microporous volume. Furthermore, addition of EMT zeolite seeds into the starting reaction medium improves the crystallization rate and the microporous volume.

© 2015 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

RÉSUMÉ

Ce travail est centré sur les différentes façons d'améliorer le rendement et/ou l'état cristallin d'agglomérats de nanocristaux de zéolithe de type EMT/FAU obtenus en présence de triéthanolamine (TEA). L'augmentation de la quantité de la source d'aluminium permet d'augmenter le rendement par un facteur 2,5 sans affecter le taux de cristallisation et le volume microporeux. Par ailleurs, l'augmentation de la durée du traitement thermique entraîne une augmentation du rendement, du taux de cristallisation et du volume microporeux. L'ajout de germes de zéolithe EMT dans le milieu réactionnel de départ permet d'améliorer le taux de cristallisation et le volume microporeux.

© 2015 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: laetitia.bullo@uha.fr (L. Bullo), jean.daou@uha.fr (T.J. Daou), angelique.simon-masseron@uha.fr (A. Simon-Masseron), gerald.chaplais@uha.fr (G. Chaplais), joel.patarin@uha.fr (J. Patarin).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.012>

1631-0748/© 2015 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Zeolites are crystalline aluminosilicate materials with controlled porosity. They are composed of TO₄ tetrahedra

combinations, where T is either silicon or aluminum elements. These materials present several characteristics such as a high thermal stability [1,2], a high porous volume and a high specific surface area [3–5]. Due to these excellent properties, zeolite materials have been recognized as promising candidates for multifunctional applications such as catalysis, ion-exchange, gas separation, etc [6–12]. In addition, zeolite materials are also of scientific and technological importance because of their ability to adsorb and interact with atoms and molecules [13–17]. Among all the zeolite structures, EMT- and FAU- type zeolites are very interesting due to their large pore and cage sizes that give them great potential as sorption materials [18]. They also display high thermal and hydrothermal stabilities and present excellent catalytic activity [19–21]. In both cases, the structures are constituted by sodalite cages linked through double six-rings (D6R). EMT zeolite is commonly known as the hexagonal analog of faujasite. Its structure results from a stacking of faujasite sheets connected through D6R units by a mirror plane symmetry operation whereas, in the case of faujasite, the connection occurs through an inversion center symmetry operation [21–23]. Such an assembly allows the formation of two types of cages: a larger hypercage (1.24 nm^3) and a smaller ellipsoid hypocage (0.61 nm^3) [22,23]. The synthesis of high silica EMT-type zeolite commonly named EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry Two) was reported by Guth and co-workers [24,25]. They were the first to synthesize the hypothetical so-called Breck Six Structure (EMT-type structure), with a silicon to aluminum molar ratio between 3 and 5, by using the 18-crown-6 ether as the structure-directing agent (SDA). The similarity between the FAU- and EMT-type structures leads to a large number of EMT/FAU-type intergrowths such as ZSM-3, ZSM-20, ECR-30, CSZ-1 and CSZ-3 materials [26].

Very recently, Mintova and co-workers managed to develop new SDA-free synthesis routes for EMC-2 zeolite nanoparticles from a Na-rich colloidal suspension at a low temperature ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) after 36 h of thermal treatment. The obtained crystals have a silicon to aluminum molar ratio of about 1.1 and crystal sizes ranging from 6 to 15 nm [27]. This low silicon to aluminum molar ratio could be really interesting for some applications such as adsorption of organic molecules. Recently, the effect of organic additive triethanolamine (TEA) on the crystallization process of EMT-type zeolite nanocrystals to enable their easy filtration for industrial applications was investigated by our group [28]. The addition of 5 equivalents of TEA additives (for 1 eq. of Al_2O_3 and 5 eq. of SiO_2) to the zeolite EMC-2 nanocrystal synthesis gel leads to the formation of larger and aggregated crystals around $1 \mu\text{m}$ in size. These agglomerated crystals were composed of EMT/FAU zeolitic nanosheets/nanoplatelets (30–60 nm in thickness) displayed in a house-of-cards-like assembly with wide macroporous interstices between the nanosheet/nanoplatelet stacking. This type of morphology has already been highlighted by Inayat et al. with the assembly of mesoporous FAU-type zeolite nanosheets [29]. The obtained aggregated crystals can be easily recovered by filtration from the synthesis medium and washed [28]. Indeed, without this agglomeration, nanocrystals were impossible to filter which

represents a real constraint for a large scale synthesis. The agglomeration method relies on the introduction of an organic molecule “TEA” which acts as a stabilizing and complexing agent for aluminum with the agglomeration of the crystals [30–34]. Because of its chelating property with Al^{3+} , TEA has the ability to form a robust monometric tricyclic complex [33,34]. However, a drastic reduction of the synthesis yield was observed when this complexing agent was added. This reduction is explained by the fact that a part of the introduced aluminum is complexed by the TEA molecules and therefore does not react with the silicon to form the zeolite. Scott and co-workers have suggested that TEA may reduce the concentration of “free aluminum” in the gel synthesis and act as an “aluminum scavenger” which is coherent with our results [30,31]. This decrease in the synthesis yield is a barrier for an industrial production. Consequently, this work is undertaken to find solutions to increase the EMT/FAU-type zeolite aggregate yield. As a first alternative an increase of the sodium aluminate content introduced into the starting synthesis medium in order to enlarge the amount of aluminum used to form zeolite is considered. Another solution is to extend the thermal treatment time while avoiding the formation of non-desired phases such as GIS or SOD-type zeolites. The third possibility is based on a seeding process using EMT-type conventional big crystals and nanocrystals in order to accelerate the crystallization kinetics.

2. Experimental part

2.1. Syntheses of EMT-type zeolite nanocrystal aggregates

2.1.1. Influence of the starting aluminum concentration and the thermal treatment time (studies A and B)

The reaction mixture was obtained following the protocol described in our previous paper [28], which allows to obtain EMT/FAU nanocrystal aggregates from a Na-rich precursor suspension at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and in the presence of 5 equivalents of triethanolamine ($\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$).

The syntheses were performed using polypropylene bottles. First, a certain amount of sodium hydroxide (Riedel-de-Haën; 98%) was homogenized in 61.60 g of deionized water. Then, a certain amount (2.04–4.63 g) of sodium aluminate (Strem Chemicals: 56.7% Al_2O_3 and 39.5% Na_2O) was added under magnetic stirring until the solution became completely clear. 12.64 g of sodium silicate (Sigma-Aldrich, 26.5% SiO_2 , 10.6% Na_2O) were then added under vigorous stirring. After 10 min of magnetic stirring a milky solution is obtained. Finally, 5 equivalents of TEA additive (Acros Organic, 99%) were added to the gel under magnetic stirring. After 5 min of magnetic stirring a clear solution was obtained with the following molar composition: 5 SiO_2 : x Al_2O_3 : 17.5 Na_2O : y TEA: 340 H_2O with $x = 1, 1.5, 1.67, 2$ or 2.67 and $y = 0$ or 5 (x and y being the molar composition in the starting synthesis medium of Al_2O_3 and TEA, respectively). The obtained clear solution was then left at room temperature for 15 h under magnetic stirring prior to heating at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for z days with $z = 7, 15$ or 42 days (z being the thermal treatment time). After the synthesis, the products were filtered or centrifuged (depending on the size of EMT/FAU aggregates) and then washed with

deionized water several times. The obtained solids were then dried under vacuum at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a lyophilizer. In study A, related to the influence of the aluminum concentration in the started synthesis medium, x changed while y and z were fixed at 5 and 7, respectively. In study B, related to the influence of the thermal treatment time, z changed while x and y were fixed at 1 and 5, respectively.

2.1.2. Influence of the introduction of EMT crystals as seeds into the starting synthesis medium (study C)

The same protocol as the previous one was used for this study (with $x = 1$, $y = 5$ and $z = 7$). Two types of EMT zeolite crystals were used as seeds in order to enhance the crystallization kinetics: i) conventional big EMT zeolite crystals with a regular hexagonal platelet morphology of $2\text{ }\mu\text{m}$ and a Si to Al molar ratio of 3.9 (denoted hereafter as B), and ii) EMT nanocrystals synthesized as shown above without TEA ($y = 0$) with particle sizes ranging from 6 to 15 nm and a Si to Al molar ratio of 1.1 (denoted hereafter as N). 2 or 4 wt % of EMT particles relative to the SiO_2 amount were introduced into the synthesis medium (the final molar composition of silica was kept unchanged).

Hereafter the different zeolite samples obtained from the studies A, B and C will be defined as $S_{x;y;z:w}$, where w represents the weight percentage of the introduced seeds (2 or 4) and their particle size (N for nanocrystals and B for big crystals).

2.2. Characterization

The purity and the crystallinity of the synthesized products were checked by X-ray diffraction (XRD) analysis. XRD patterns of the different samples were recorded using a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$) equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = $2.122^{\circ} 2\theta$). The powder pattern was collected at $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the range of $3 < 2\theta < 50^{\circ}$ with a 2θ angle step of 0.017° and a time step of 220 s.

The size and the morphology of the crystals were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Philips XL 30 FEG microscope and by Transmission Electron Microscopy (TEM) using a Philips model CM200, under an acceleration voltage of 200 kV, with a point-to-point resolution of 0.3 nm.

Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight under vacuum. The specific surface area (S_{BET}) and microporous volume (V_{micro}) were calculated using the BET and t -plot methods, respectively. The mesoporous volume (V_{meso}) was calculated using the BJH method. The crystallization rates of the different synthesized samples were deduced from their microporous volumes considering that 100% of crystallized EMC-2 and NaX zeolite samples both present a microporous volume of $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ [21].

The Si/Al molar ratios of the synthesized samples were estimated by X-Ray Fluorescence spectrometry (Philips, Magic X).

The synthesis yields relative to silicon and aluminum were determined from the mass of the zeolite obtained and those of the silicon and aluminum introduced into the starting mixture. These yields were also confirmed by the residual amounts of silicon and aluminum in mother liquor which were determined by atomic absorption spectrometry using a Varian A.A 240 FS atomic absorption spectrometer. As a radiation source, hollow cathode lamps of Al and Si were used. The corresponding wavelengths and applied electric currents were: $\lambda_{\text{Al}} = 309.3\text{ nm}$, $I_{\text{Al}} = 10\text{ mA}$ and $\lambda_{\text{Si}} = 251.6\text{ nm}$, $I_{\text{Si}} = 10\text{ mA}$. In both cases, a N_2O -acetylene flame with flow rates of 11 and $8.0\text{ L}/\text{min}$, respectively, was used for the analyses.

3. Results

Peaks indexation of XRD patterns of each sample synthesized in this study revealed the presence of both EMT and FAU (NaX) crystalline phases (see Fig. S1). As shown in our previous paper [28], the quantification of these crystalline phases can be achieved using the method developed by Treacy et al. [35]. This method is based on a computer algorithm simulating the X-ray diffractograms of several EMT and FAU crystalline phase mixtures. For most of the products synthesized in this study, the estimated proportion of crystalline phases of EMC-2 (EMT-type) and NaX (FAU-type) zeolites are estimated at 70% and 30%, respectively (see Table 1). However, when the crystallization time increases, richer FAU-type materials are obtained with an estimated proportion of FAU close to 50% (after 15 days) and 70% (after 42 days).

3.1. Influence of the aluminum concentration in the starting synthesis medium: study A

Samples obtained from a starting synthesis medium with a molar composition of Al_2O_3 greater than 1 revealed a slightly lower crystallization rate compared to the sample synthesized with 1 equivalent of Al_2O_3 (see Fig. 1). Indeed, XRD patterns show broader and less intense peaks when the x value exceeded 1 which reflects a decrease in the crystal size. This result was confirmed by TEM and SEM observations which reveal that the size of EMT/FAU aggregates decreases while increasing the molar composition of Al_2O_3 in the starting synthesis medium (see Fig. 2). Zeolite aggregates with an average size of $1\text{ }\mu\text{m}$ were obtained when x was fixed at 1 while aggregates around $0.2\text{--}0.4\text{ }\mu\text{m}$ were observed when the value of x exceeded 1

Table 1
Crystalline phase quantification of the synthesized zeolite samples.

Samples	EMT-type zeolite estimated proportion ^a (%)	FAU-type zeolite estimated proportion ^a (%)
$S_{1;5;7;0}$	70	30
$S_{1;5;15;0}$	50	50
$S_{1;5;42;0}$	30	70
$S_{1;5;7;2N}$	70	30
$S_{1;5;7;4N}$	60	40
$S_{1;5;7;2B}$	80	20
$S_{1;5;7;4B}$	60	40

^a According to the method proposed by Treacy et al. [34].

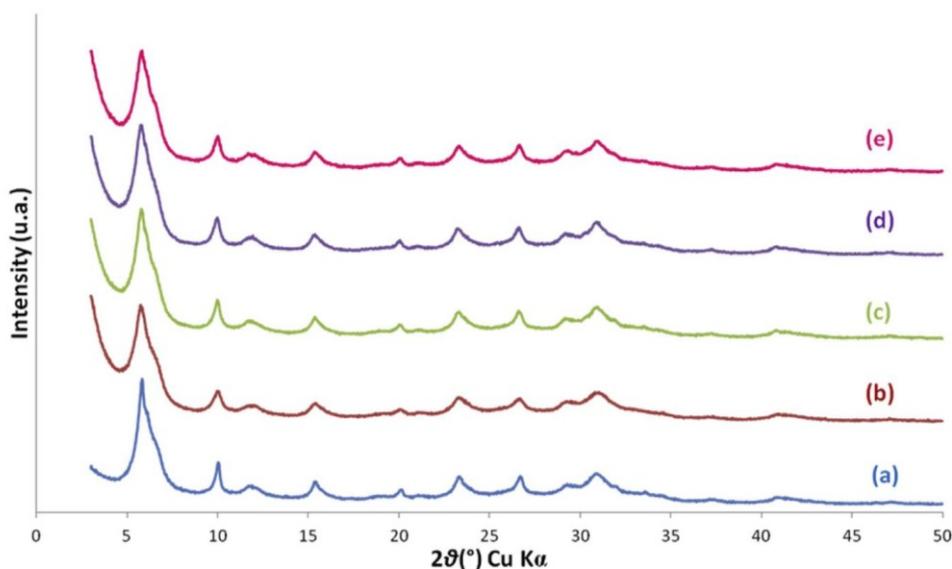


Fig. 1. XRD patterns of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive with 1 equivalent ((a), $S_{1.5;5;7;0}$), 1.5 equivalents ((b), $S_{1.5;5;7;0}$), 1.67 equivalents ((c), $S_{1.67;5;7;0}$), 2 equivalents ((d), $S_{2;5;7;0}$) and 2.27 equivalents ((e), $S_{2.27;5;7;0}$) of Al₂O₃ after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

(see Fig. 2). The more the value of x increases, the less aggregates were visible. This phenomenon could be explained by a higher amount of free aluminum species in the starting synthesis medium.

This observation was also confirmed by the fact that the filtration step became impossible to realize when the molar composition of Al₂O₃ in the starting synthesis medium exceeded 1. Syntheses carried out by increasing the amount of alumina (relative to the base composition: 1 equivalent of Al₂O₃) were in the form of unfilterable viscous gel like syntheses without TEA. Thus, the amount of TEA was insufficient to allow a complete aggregation of the crystals when x exceeded 1.

The silicon to aluminum molar ratios of the obtained samples from the study A were still unchanged (Si/Al = 1.1).

Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive in the synthesis medium and with different amounts of Al₂O₃ are presented in Fig. 3.

A type I isotherm, characteristic of purely microporous materials, is observed when 1 equivalent of Al₂O₃ was added to the initial synthesis medium (see Fig. 3a, $S_{1.5;5;7;0}$). When x exceeded 1 equivalent, the isotherms of the product obtained show a hysteresis loop (high N₂ uptake) at high relative pressures revealing an intergrain porosity as already observed for the EMT zeolite sample synthesized in the absence of TEA [28]. In agreement with the SEM and TEM results described above, this intergrain porosity confirms the presence of very small zeolite particles. Microporous volumes were substantially equal regardless of the value of x (see Table 2). The crystallization rates deduced from the microporous volume compared to fully crystallized EMC-2 and NaX zeolite samples were between 55 and 60%. The external surface area of the obtained samples increased when x exceeded 1. This result is in good agreement with the decrease of zeolite aggregate size observed above.

However, an increase of the Al₂O₃ molar composition in the starting synthesis medium allows us to increase the synthesis yield relative to silicon and aluminum (see Table 3).

When the amount of Al₂O₃ was doubled, the yield relative to aluminum was multiplied by 2.6 and the yield relative to silicon was almost increased by a factor of 4.9. This allows to increase the amount of product obtained, and thus to reduce the loss of reactants (aluminate and sodium silicate) observed in the synthesis of $S_{1.5;5;7;0}$. This result was confirmed by atomic absorption spectroscopy which revealed a decrease in the amount of silicon in the mother liquor when the amount of aluminum increased (see Table S1).

3.2. Influence of the thermal treatment time: study B

XRD patterns of the samples synthesized with different thermal treatment times reveal a better crystallization rate when this time is extended. Diffraction peaks are more clearly defined (sharper and more intense), revealing a higher crystallization rate for the sample synthesized with a thermal treatment time of 15 ($S_{1.5;5;15;0}$) and 42 days ($S_{1.5;5;42;0}$) as will be confirmed below by N₂ adsorption–desorption results (see Fig. 4).

However as mentioned above, the presence of both EMT and FAU phases or EMT/FAU intergrowths is clearly evidenced. The proportion of FAU-type zeolite in the samples obtained increases with the duration of the thermal treatment and reaches 70% after 42 days of thermal treatment (see Table 1).

SEM and TEM images presented in Fig. 5 show an increase in the particle size while increasing the thermal treatment time. Zeolitic nanosheets/nanoplatelets (30–60 nm in thickness) composing the aggregates obtained after 7 days ($S_{1.5;5;7;0}$) of thermal treatment were progressively transformed to a mixture of hexagonal crystals characteristic of the EMT-type zeolite and bipyramidal

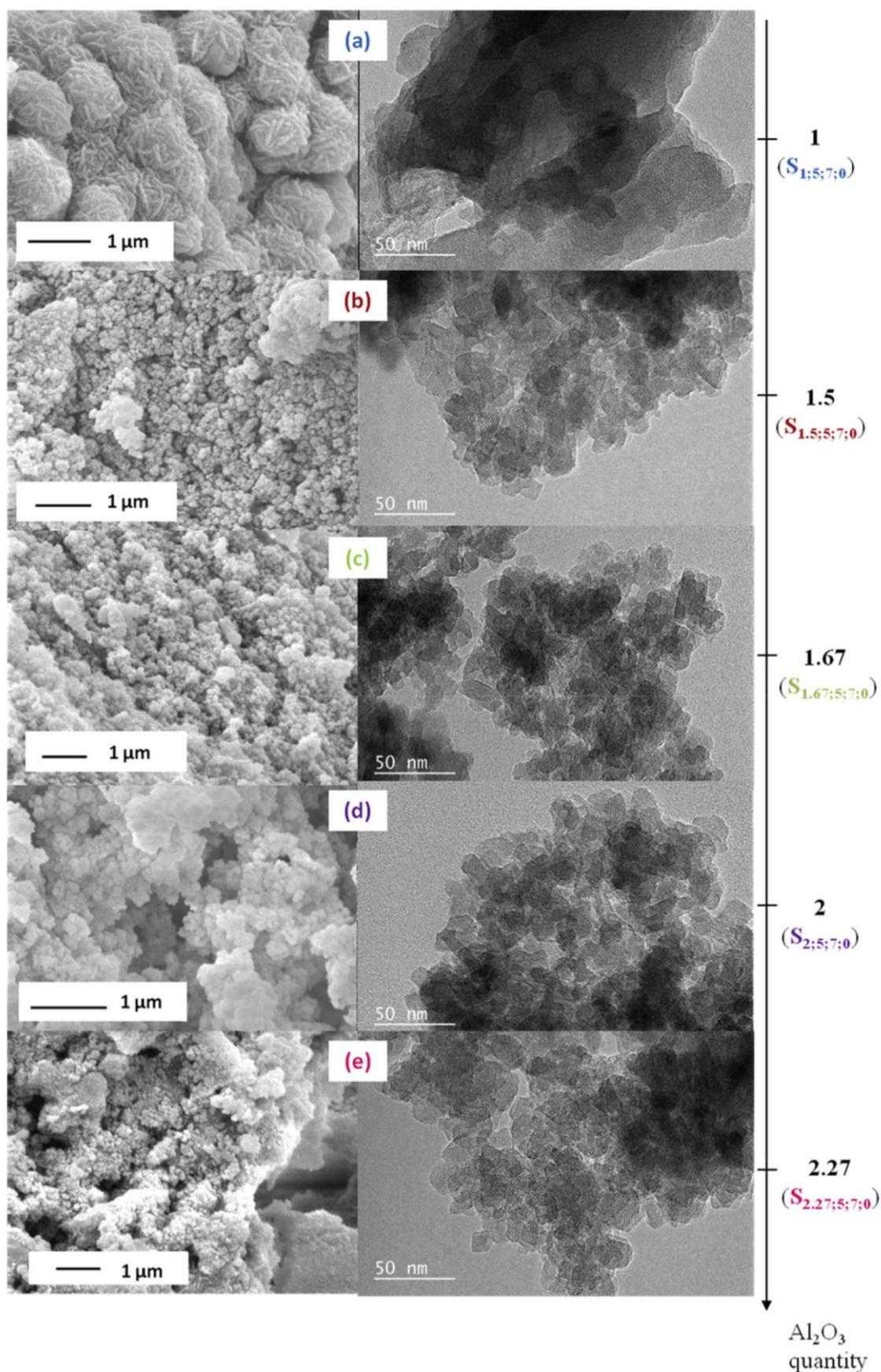


Fig. 2. SEM images (on the left) and TEM images (on the right) of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive with 1 equivalent ((a), $S_{1.5;5;7;0}$), 1.5 equivalents ((b), $S_{1.5;5;7;0}$), 1.67 equivalents ((c), $S_{1.67;5;7;0}$), 2 equivalents ((d), $S_{2;5;7;0}$) and 2.27 equivalents ((e), $S_{2.27;5;7;0}$) of Al_2O_3 after 7 days of thermal treatment at 30°C .

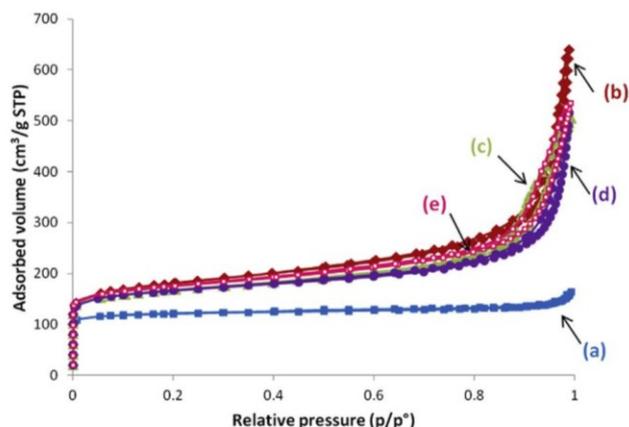


Fig. 3. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive with 1 equivalent ((a) full square, $S_{1.5;7;0}$), 1.5 equivalents ((b) full diamond, $S_{1.5;5;7;0}$), 1.67 equivalents ((c) full triangle, $S_{1.67;5;7;0}$), 2 equivalents ((d) full circle, $S_{2;5;7;0}$) and 2.27 equivalents ((e) empty square, $S_{2.27;5;7;0}$) of Al_2O_3 after 7 days of thermal treatment at 30 °C.

crystals characteristic of the FAU-type zeolite with an average size of 150 nm and 500 nm for the samples $S_{1.5;15;0}$ and $S_{1.5;42;0}$, respectively (see Fig. 5). Filtration was possible regardless of the crystallization time.

The increase of the thermal treatment time did not affect the silicon to aluminum molar ratio of the obtained samples ($Si/Al = 1.1$).

Type I isotherms, characteristic of purely microporous materials, are observed for samples $S_{1.5;15;0}$ and $S_{1.5;42;0}$ (see Fig. 6). This increase in the thermal treatment time allowed an increase in the microporous volume (see Table 2). Crystallization rates were increased by 45% when increasing the thermal treatment time from 7 to 42 days. This result correlates with the one observed by XRD and represents a real advantage for some applications especially for molecular decontamination.

Like in study A, the synthesis yields relative to silicon and aluminum increase with the thermal treatment time as shown in Table 3. In comparison with those of sample

Table 3

Synthesis yield of the obtained zeolite samples.

Samples	Yield relative to silicon (%)	Yield relative to aluminium (%)
$S_{1.5;7;0}$	9	19
$S_{1.5;5;7;0}$	24	31
$S_{1.67;5;7;0}$	38	51
$S_{2;5;7;0}$	44	50
$S_{2.27;5;7;0}$	54	53
$S_{1.5;15;0}$	16	36
$S_{1.5;42;0}$	21	48
$S_{1.5;7;2B}$	6	11
$S_{1.5;7;4B}$	12	21
$S_{1.5;7;2N}$	4	9
$S_{1.5;7;4N}$	9	17

$S_{1.5;7;0}$, these yields were almost multiplied by 2 and 2.5 for the samples $S_{1.5;15;0}$ and $S_{1.5;42;0}$, respectively.

3.3. Influence of the introduction of EMT calcined crystals as seeds into the starting synthesis medium: study C

Zeolite crystals are commonly introduced as seeds in synthesis media in order to increase the kinetics of crystallization [36–39]. The aim of this study was to determine the impact of the addition of EMT-type zeolite calcined seeds on the synthesis yield and the crystallization rate of the EMT/FAU-type zeolite aggregates obtained. The XRD patterns of the four zeolite samples synthesized in the presence of 2 or 4 wt % (relative to the amount of silica) of EMT seeds revealed the absence of other crystalline phases (see Fig. 7). The XRD patterns of the samples obtained in the presence of 4 wt % of seeds present more defined peaks which can be a sign of an increase in the crystallization rate as will be shown below with the nitrogen adsorption–desorption results. However, according to the synthesis yields relative to silicon which are quite low (9% with nanocrystals and 12% with big crystals, see Table 3), the relative proportion of seeds in the obtained product, if they are not dissolved during the thermal treatment, is therefore quite high and the better quality of the XRD patterns can be

Table 2

Textural properties of the zeolite samples.

Samples	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{ext}^b (m^2/g)	V_{micro}^c (cm^3/g)	V_{meso}^d (cm^3/g)	Estimated crystallization rate ^e (%)
$S_{1.0;7;0}$	600	228	0.17	0.80	50
$S_{1.5;7;0}$	471	20	0.18	/	55
$S_{1.5;5;7;0}$	614	222	0.18	0.65	55
$S_{1.67;5;7;0}$	597	170	0.19	0.55	60
$S_{2;5;7;0}$	634	154	0.19	0.54	60
$S_{2.27;5;7;0}$	623	185	0.19	0.59	60
$S_{1.5;15;0}$	653	15	0.23	/	70
$S_{1.5;42;0}$	774	10	0.27	/	80
$S_{1.5;7;2N}$	395	11	0.15	/	45
$S_{1.5;7;4N}$	628	23	0.23	/	70
$S_{1.5;7;2B}$	414	8	0.15	/	45
$S_{1.5;7;4B}$	721	13	0.27	/	80

^a S_{BET} : specific surface area.

^b S_{ext} : external surface area.

^c V_{micro} : micropore volume (determined by the t-plot method).

^d V_{meso} : mesopore volume (determined by the BJH method).

^e Estimated crystallization rate deduced from V_{micro} considering a micropore volume of 0.33 cm^3/g for 100% crystallized EMC-2 and NaX zeolite samples.

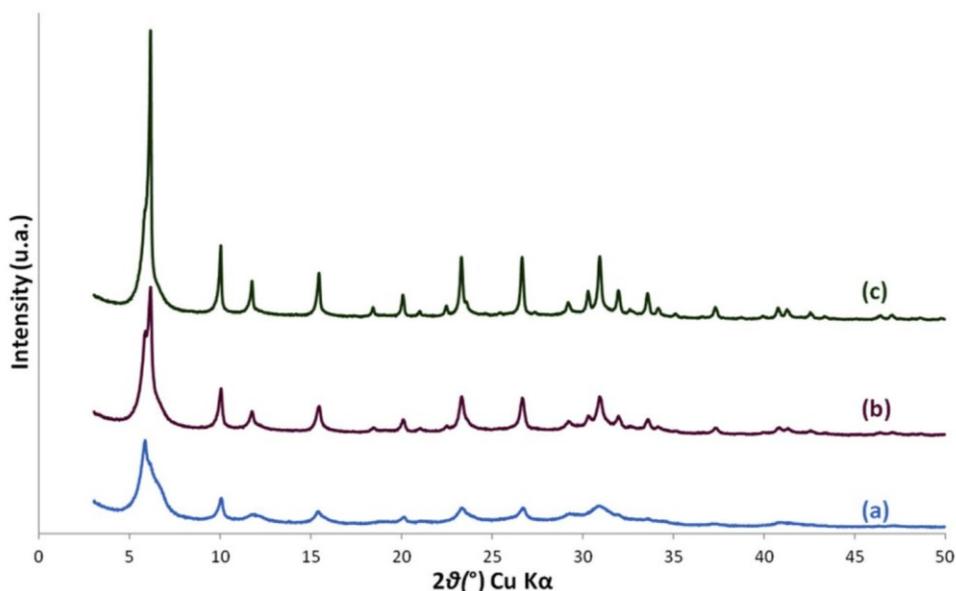


Fig. 4. XRD patterns of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive after 7 days ((a), $S_{1;5;7;0}$), 15 days ((b), $S_{1;5;15;0}$) and 42 days ((c), $S_{1;5;42;0}$) of thermal treatment at 30 °C.

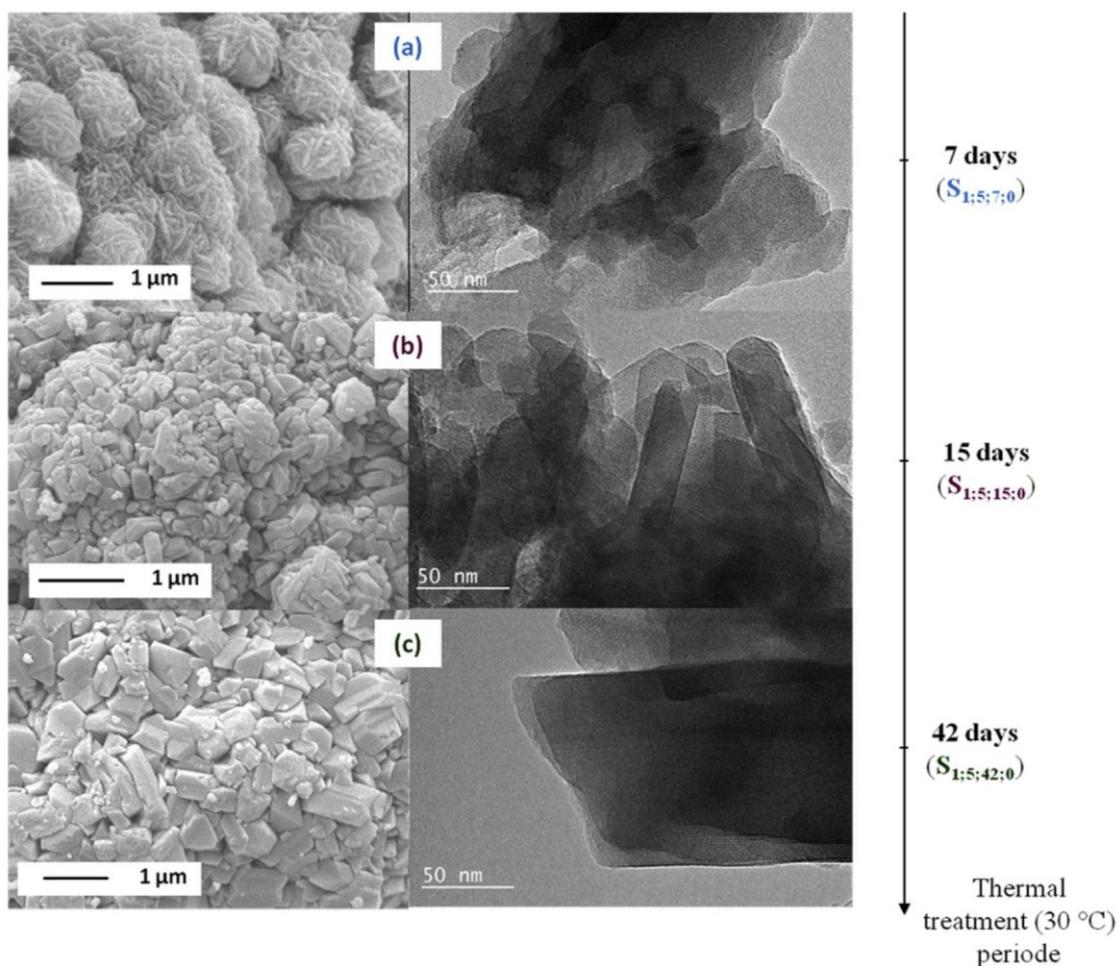


Fig. 5. SEM images (on the left) and TEM images (on the right) of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive after 7 days ((a), $S_{1;5;7;0}$), 15 days ((b), $S_{1;5;15;0}$) and 42 days ((c), $S_{1;5;42;0}$) of thermal treatment at 30 °C.

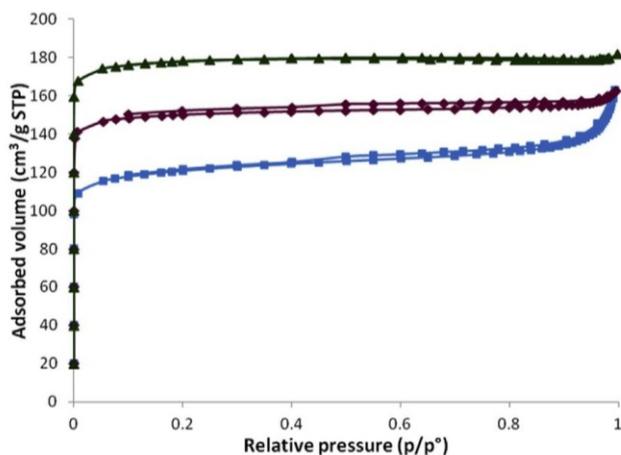


Fig. 6. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive after 7 days (full square, $S_{1,5;7;0}$), 15 days (full diamond, $S_{1,5;15;0}$) and 42 days (full triangle, $S_{1,5;42;0}$) of thermal treatment at 30 °C.

due to the presence of seeds. Such a hypothesis seems to be confirmed, at least for the sample $S_{1,5;7;4B}$, (big crystal seeds), by the apparition of an additional characteristic diffraction peak of the EMT-type zeolite at $2\theta = 10.55^\circ$ (see * in Fig. 7).

Surprisingly, compared to that of the non-seeded sample ($S_{1,5;7;0}$), the crystalline phase quantification determined by the Treacy et al. method [35] indicates a higher proportion of FAU-type zeolite (40% instead of 30%) (see Table 1). Normally, seeding crystals of a particular zeolite phase are used to favor the production of this particular phase [40–42].

In contrast, the introduction of only 2 wt % of zeolite seeds appears not to be enough to increase the crystallization kinetics and the proportion of FAU is close to 20–30% (see Table 1).

SEM and TEM images (see Fig. 8) show that, when conventional big EMT crystals are used as seeds, the size of aggregates increases slightly to about 1.5–2 μm , which represents exactly the size of the conventional big EMT crystal seeds.

Therefore, the EMT/FAU nanosheets/nanoplatelets seem to grow on original seed crystals.

However, the Si/Al molar ratio of the seeded samples was always unchanged ($\text{Si}/\text{Al} = 1.1$) which means that a biggest part of the seed crystals has been used as the raw material for the crystallization of EMT/FAU nanosheets/nanoplatelets.

Nitrogen adsorption–desorption experiments performed on the zeolite samples synthesized in the presence of EMT seeds show type I isotherms characteristic of microporous materials with an even more flat plateau than the one obtained for the sample prepared in the absence of seeds (see Fig. 9). According to the micropore volume, crystallization rates increase by 28% and 50% compared to the $S_{1,5;7;0}$ sample when 4 wt % of EMT nanocrystals or EMT big crystals are used, respectively (see Table 2).

$S_{1,5;7;4N}$ and $S_{1,5;7;4B}$ samples obtained with the introduction of 4 wt % of seeds present higher microporous volumes than samples synthesized with 2 wt % of similar seeds (see Table 2).

The trend in crystallization rates deduced from microporous volumes corroborates the observation made above by XRD analyses. Microporous volumes remain slightly lower when nanocrystals of EMT-type zeolite are used. As

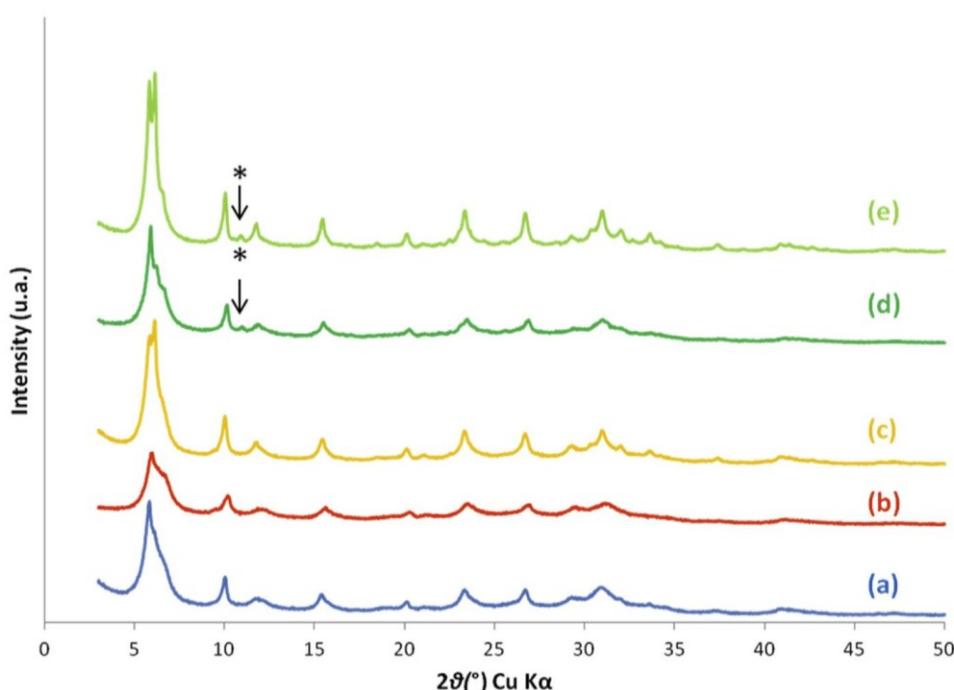


Fig. 7. XRD patterns of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive and in the absence of seeds ((a), $S_{1,5;7;0}$), in the presence of 2 wt % ((b), $S_{1,5;7;2N}$) or 4 wt % ((c), $S_{1,5;7;4N}$) of EMC-2 nanocrystal seeds, and in the presence of 2 wt % ((d), $S_{1,5;7;2B}$) or 4 wt % ((e), $S_{1,5;7;4B}$) of EMC-2 conventional big crystals after 7 days of thermal treatment. *: diffraction peak that is also attributed to EMT-type zeolite ($2\theta = 10.55^\circ$)

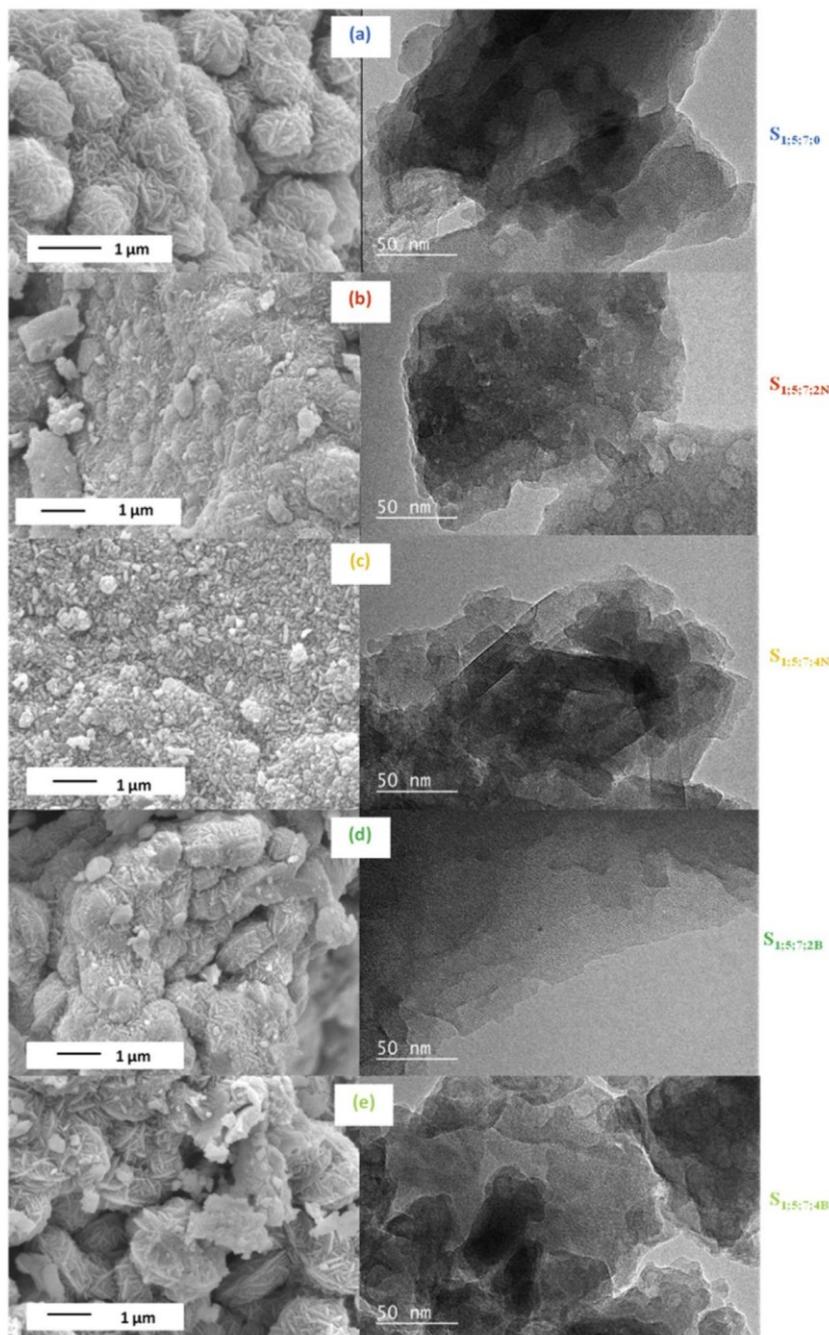


Fig. 8. SEM images (on the left) and TEM images (on the right) of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive and in the absence of seeds ((a), $S_{1.5:7:0}$), in the presence of 2 wt % ((b), $S_{1.5:7:2N}$) or 4 wt % ((c), $S_{1.5:7:4N}$) of EMC-2 nanocrystal seeds, and in the presence of 2 wt % ((d), $S_{1.5:7:2B}$) or 4 wt % ((e), $S_{1.5:7:4B}$) of EMC-2 conventional big crystals after 7 days of thermal treatment.

mentioned above, this can be explained by the presence of partially non-dissolved EMT big crystals used as seeds which increases slightly the microporous volume of the final materials.

4. Conclusion

The synthesis of EMT/FAU-type nanocrystal aggregates is possible with the introduction of 5 equivalents of TEA into the synthesis media. Two ways to increase the synthesis yields were reported. Increasing the amount of

sodium aluminate induces a significant increase in the synthesis yield. However, in this case, the amount of TEA is not sufficient to completely complex all aluminum atoms and enables the aggregation of crystals which permits the filtration. The amount of TEA needed to enable the aggregation of EMT/FAU nanocrystals must be five times greater than the amount of alumina. The other way to increase the yield is to increase the thermal treatment time. This is particularly a quite interesting approach because it allows a significant increase in the synthesis yield while keeping unchanged the TEA/ $Al_2O_3 = 5$ required to

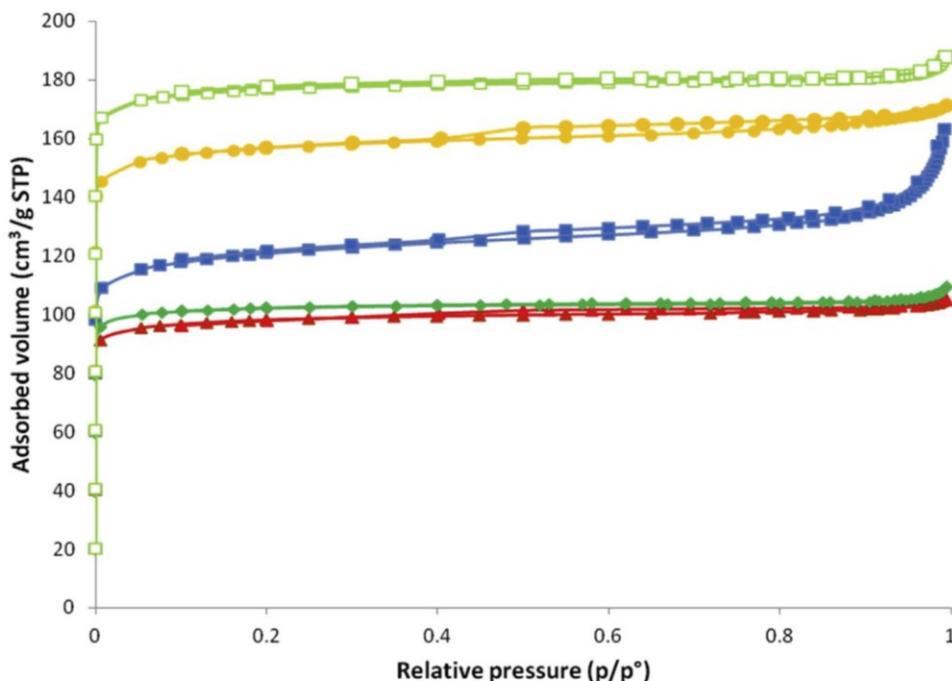


Fig. 9. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the zeolite samples synthesized in the presence of 5 equivalents of TEA additive and in the absence of seeds (full square, $S_{1;5;7;0}$), in the presence of 2 wt % (full triangle, $S_{1;5;7;2N}$) or 4 wt % (full circle, $S_{1;5;7;4N}$) of EMC-2 nanocrystal seeds, and in the presence of 2 wt % (full diamond, $S_{1;5;7;2B}$) or 4 wt % (empty square, $S_{1;5;7;4B}$) of EMC-2 conventional big crystals after 7 days of thermal treatment.

allow good aggregation of EMT/FAU nanocrystals. In this case, the filtration is carried out easily.

However, the proportion of FAU-type zeolite increases with the increase of the thermal treatment time. This does not seem to be a drawback because this does not lead to a decrease of the microporous volume. In contrast, nitrogen sorption analysis shows a 50% increase of the microporous volume after a thermal treatment of 6 weeks.

Moreover, adding 4 wt % of EMT-type seeds allows an improvement of the crystalline state and an increase of the microporous volume. In that case too, compared to the non-seeded sample, a higher proportion of FAU-type zeolite is observed.

These improved simple approaches pave a new way for energy-efficient synthesis of zeolite materials for potential applications in the field of molecular decontamination and gas separation.

Acknowledgements

The authors would like to thank H. Nouali for her help in N_2 sorption analyses and L. Vidal for collecting the TEM images. A special thanks goes to the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and ENSCMu Foundation for their financial supports. This study is part of the Meterdiox + CORTEA funding program (Project “METERDIOX+” contract #1281C0038).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.012>.

References

- [1] J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 3.
- [2] T.C. Bowen, R.D. Noble, J.L. Falconer, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 1.
- [3] J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* 47 (2011) 902.
- [4] P.A. Jacobs, H.K. Bayer, J. Vallyon, *Zeolites* 1 (1981) 161.
- [5] J. Dhainaut, T.J. Daou, Y. Bidal, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, *Cryst. Eng. Comm.* 15 (2013) 3009.
- [6] M.E. Davis, *Chem. Mater.* 26 (2014) 239.
- [7] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813.
- [8] A. Corma, *J. Catal.* 216 (2003) 298.
- [9] J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, C.M. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 213.
- [10] N. van der Puil, F.M. Dautzenberg, H. van Bekkum, J.C. Jansen, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 95.
- [11] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 147.
- [12] A.S.T. Chiang, K.J. Chao, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1899.
- [13] M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 177 (2013) 25.
- [14] A.F. Cosseron, T.J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne, V. Tchamber, *Micropor. Mesopor. Mater.* 173 (2013) 147.
- [15] I. Kabalan, G. Riolland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamieh, T.J. Daou, *RSC Adv.* 4 (2014) 37353.
- [16] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Micropor. Mesopor. Mater.* 152 (2012) 1.
- [17] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Micropor. Mesopor. Mater.* 172 (2013) 36.
- [18] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, *Adsorption* 17 (2011) 747.
- [19] A. Haas, D.A. Harding, J.R.D. Nee, *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 (1999) 325.
- [20] T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, L. Josien, D. Faye, J. Patarin, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 66.

- [21] J. Dhainaut, T.J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 174 (2013) 117.
- [22] E.J.P. Feijen, K. De Vadder, M. Bosschaerts, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2950.
- [23] C. Baerlocher, L.B. McCusker, R. Chiappetta, *Microporous Mater.* 2 (1994) 269.
- [24] F. Dougnier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* 12 (1992) 160.
- [25] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, *Zeolites* 10 (1990) 546.
- [26] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5th revised ed., Elsevier, 2007, p. 7.
- [27] E.P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* 335 (2012) 70.
- [28] L. Bullot, B. Mulot, A. Simon-Masseron, T.J. Daou, G. Chaplais, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 210 (2015) 194.
- [29] A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker, W. Schwieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1962.
- [30] G. Scott, A.G. Dixon Jr., A. Sacco, R.W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 363.
- [31] G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon Jr., A. Sacco, *Zeolites* 10 (1990) 44.
- [32] J.F. Charnell, *J. Cryst. Growth* 8 (1971) 291.
- [33] C. Berger, R. Glaser, R.A. Rakoczy, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 333.
- [34] A.A. Niiini, J. Pinkas, W. Plass, V.G. Young, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2137.
- [35] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. Soc. Ser.* 433 (1991) 499.
- [36] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 189 (2014) 22.
- [37] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 1.
- [38] B. Zheng, Y. Wan, W. Yang, F. Ling, H. Xie, X. Fang, H. Guo, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1800.
- [39] S. Gonthier, R.W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 43.
- [40] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1047.
- [41] Y.V. Mirskii, V.V. Pirozhkov, *Russ. J. Phys. Chem.* 44 (1970) 1508.
- [42] J. Warzywoda, R.W. Thompson, *Zeolites* 11 (1991) 577.

2.1.3) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des zéolithes étudiées

Le **Tableau II-5** récapitule les données expérimentales obtenues sur les zéolithes utilisées qui sont pures d'après les analyses effectuées par DRX. Pour rappel, plus de détails sur les analyses sont reportées en **Annexe 2**.

Tableau II-5 : Récapitulatif des données expérimentales obtenues sur les zéolithes étudiées

Zéolithes	Fournisseurs/ références protocoles synthèses	Rapports molaires Si/Al et Na/Al (a)	Volumes microporeux (cm ³ /g) (b)	Surfaces spécifiques BET (m ² /g) (b)	Surfaces externes (m ² /g) (b)	Morphologies et tailles des cristaux (c)
Type structural FAU						
NaX microcristaux	Sigma- Aldrich®	Si/Al = 1,2 Na/Al = 1,1	0,30	780	5	Bipyramides 2-3 µm
NaX nanocristaux	[88]	Si / Al = 1,5 Na/Al = 0,7	0,23	680	110	Sphères 40-60 nm
EMC-1 microcristaux	[89]	Si/Al = 3,9 Na/Al = 1,1	0,31	840	4	Bipyramides 1-3 µm
Type structural EMT						
EMT nanocristaux	[82]	Si/Al = 1,1 Na/Al = 1,0	0,16 (d)	570	230	Agglomérats de cristaux de 6-15 nm
EMC-2 microcristaux	[19]	Si/Al = 4,0 Na/Al = 1,1	0,33	851	20	Hexagones 1-2 µm
Type structural *BEA						
bêta-Na	Clariant®	Si/Al = 13 Na/Al = 0,4	0,16	490	130	Agglomérats de cristaux de 200-300 nm
bêta microcristaux	[90]	Avant échange : Si/Al = 10 Na/Al = 0 Après échange : Si/Al = 12 Na/Al = 0,8	0,24	540	15	Sphères 1-2 µm
bêta nanocristaux	[90]	Avant échange : Si/Al = 10 Na/Al = 0,2 Après échange : Si/Al = 12 Na/Al = 0,8	0,24 (d)	540	45	Sphères 0,2-1 µm

(a) déterminées par spectrométrie de fluorescence X

(b) déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

(c) déterminées par microscopie électronique à balayage

(d) Des variations de volumes microporeux entre les microcristaux et les nanocristaux sont dans certains cas observés (**EMT**) et pas dans d'autres cas (***BEA**). A ce jour, il est difficile d'argumenter sur ces variations ou non variations.

2.2) Matériaux de type MOFs

Sept échantillons de MOF aux caractéristiques différentes ont été étudiés durant cette thèse. Il s'agit du **CPO-27(Ni)**, **MIL-101(Cr)**, **ZIF-8(Zn)**, **UiO-66(Zr)**, **UiO-67(Zr)** et **UiO-67(Zr)-bpydc**. Pour les mêmes raisons que pour les matériaux zéolithiques, seuls quelques protocoles de synthèse et caractérisations sont décrits dans ce paragraphe. Le complément des informations est disponible en **Annexe 2**.

De nombreux problèmes ont été rencontrés pour les synthèses. Ainsi, comme exemple, la synthèse du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** est détaillée dans le paragraphe 2.2.1).

Par ailleurs, seules les caractérisations réalisées sur le meilleur produit obtenu pour chaque MOF sont présentées en **Annexe 2**, sachant que pour chacun, différentes synthèses ont été réalisées en amont. Les quantités obtenues pour chaque MOF sont également disponibles en **Annexe 2**. En raison des trop faibles quantités de produit obtenues dans certains cas, des transferts d'échelle ou la réalisation de plusieurs synthèses successives ont été nécessaires.

L'ensemble des caractéristiques des MOFs sont récapitulées dans le **Tableau II-10** présent à la fin de cette partie 2.2).

2.2.1) Synthèses et caractérisations du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc**

Le MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** a été sélectionné pour nos études en raison de la présence d'atomes d'azote sur le cycle aromatique des ligands. Ces atomes d'azote peuvent représenter des sites d'interactions privilégiés avec les molécules sondes de polychlorobenzène/dioxine/furane.

2.2.1.1) Etude de l'influence de la température du traitement solvothermal

Dans un premier temps, la synthèse de ce MOF s'est orientée vers le protocole de Chen *et al.* avançant un volume microporeux important ($V_{\text{poreux}} = 1,11 \text{ cm}^3/\text{g}$).[91]

Les paramètres de synthèse expérimentaux et théoriques sont donnés dans le **Tableau II-6**.

Tableau II-6 : Paramètres de synthèse du MOF UiO-67(Zr)_bpydc obtenu en suivant le protocole de Chen *et al.* tel que décrit dans l'article[91] pour la **synthèse 1** et en augmentant la température du traitement solvothermal pour la **synthèse 2**

MOF	ZrCl ₄	H ₂ bpydc (a)	DMF (b)	HCl _{aq} (c)	H ₂ O	Température traitement solvothermal (°C)	Durée traitement solvothermal (heures)
Chen <i>et al.</i> [91]	1,00	1,30	675	21,0	60,0	80	20
synthèse 1	1,00	1,20	672	23,0	78,0	80	41,5
synthèse 2	1,00	1,20	672	23,0	78,0	120 (c)	41,5

(a) H₂bpydc = acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique

(b) DMF = N,N-diméthylformamide

(c) L'acide chlorhydrique joue le rôle de modulateur. Celui-ci a pour but de limiter la formation de nucléis (petits cristaux) et favoriser la croissance (plus gros cristaux) et la cristallinité par complexation des atomes métalliques (Zr dans ce cas) puis remplacement par les ligands.

Le produit obtenu selon le protocole de Chen *et al.* (T = 80 °C) est peu cristallisé (pics larges, rapport signal sur fond continu faible), comme en témoigne le diffractogramme de rayons X présent sur la **Figure II-19** .

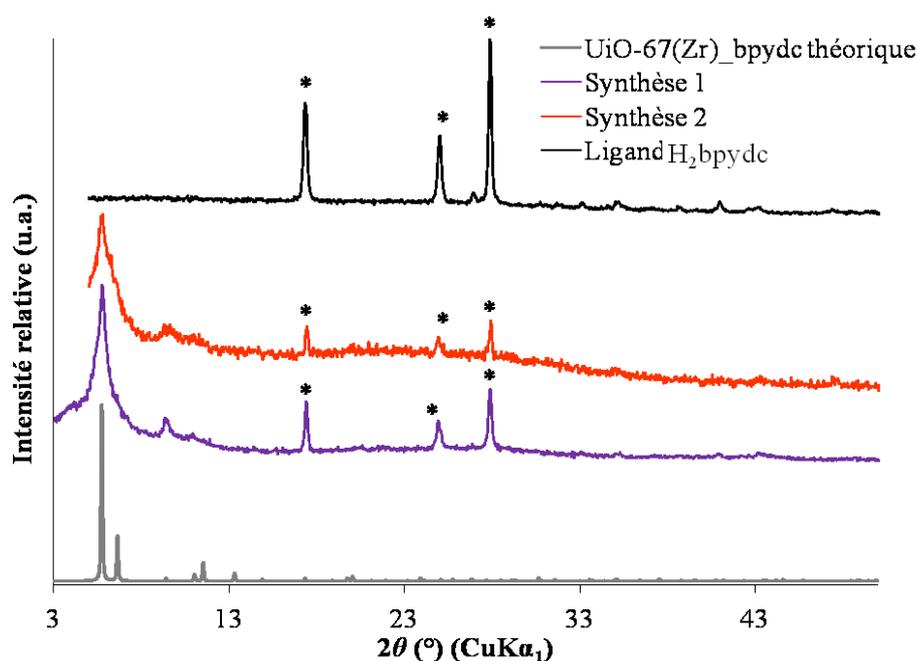


Figure II-19 : Diffractogrammes de rayons X des produits obtenus en suivant le protocole de Chen *et al.* [91] pour la **synthèse 1** et en augmentant la température du traitement solvothermal pour la **synthèse 2** comparés au diffractogramme théorique de l'UiO-67(Zr)_bpydc (CCDC 968930) et au ligand H₂bpydc dont les pics les plus intenses sont mis en évidence par le symbole *

Le produit obtenu lors de la **synthèse 1** n'est pas assez cristallisé pour envisager de poursuivre les caractérisations et de réaliser les tests d'adsorption.

Dans le but d'améliorer la cristallisation du matériau, la première solution envisagée a été d'augmenter la température du traitement solvothermal à 120 °C tout en conservant les autres paramètres constants. Cet essai correspond à la **synthèse 2** (cf. **Tableau II-6**).

Le diffractogramme de rayons X du produit obtenu lors de la **synthèse 2** est présenté sur la **Figure II-19**. Ce produit, est encore moins bien cristallisé que celui obtenu lors de la **synthèse 1**. En effet, le diffractogramme correspondant montre des pics moins bien définis (peu fins, non symétriques et présence d'un bruit de fond important) et n'est pas comparable au diffractogramme théorique. Par comparaison des diffractogrammes des synthèses **1** et **2**, les trois pics fins présents à 17,4 ; 25,1 et 27,9 °2θ (mis en évidence par le symbole *) correspondent aux pics majoritaires du ligand H₂bpydc traduisant la présence de ligand libre dans les produits obtenus lors de ces synthèses.

Ainsi, la caractérisation des produits n'a pas été poursuivie.

A la suite de ces résultats peu fructueux, deux autres protocoles (tirés de la littérature) utilisant un autre modulateur et annonçant de bonnes propriétés texturales, ont été envisagés et sont développés dans le paragraphe suivant.

2.2.1.2) Etude de la nature du modulateur

D'après la littérature, les travaux de Zhang *et al.*[92] et Fei *et al.*[93] ont permis l'obtention du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** présentant de bonnes propriétés structurales et texturales avec l'utilisation d'un modulateur de type acide acétique. Une synthèse en suivant chacun de ces deux protocoles a été réalisée. Il s'agit de la **synthèse 3** pour le protocole de Zhang *et al.*[92] et de la **synthèse 4** pour le protocole de Fei *et al.*[93]. Un récapitulatif des paramètres de synthèse est donné dans le **Tableau II-7**.

Tableau II-7 : Paramètres de synthèse des produits obtenus en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] pour la **synthèse 3** et en suivant le protocole de Fei *et al.*[93] pour la **synthèse 4**

MOF	ZrCl ₄	H ₂ bpydc (a)	DMF (b)	CH ₃ COOH (c)	Température traitement solvothormal (°C)	Durée traitement solvothormal (heures)
Zhang <i>et al.</i> [92]	1,00	1,00	465	35,0	120	24
synthèse 3	1,00	1,00	465	35,0	120	41,5 (d)
Fei <i>et al.</i> [93]	1,00	1,00	490	30,0	120	24
synthèse 4	1,0	1,0	490	30,1	120	24

(a) H₂bpydc = acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique

(b) DMF = N,N-diméthylformamide

(c) L'acide acétique joue le rôle de modulateur. Celui-ci a pour but d'empêcher la formation de nucléis (petits cristaux) et favoriser la cristallisation (plus gros cristaux) par complexation des atomes métalliques (Zr dans ce cas) puis remplacement par les ligands.

(d) La durée du traitement solvothormal est modifiée par rapport au protocole de Zhang *et al.* et augmentée à la même durée que les essais précédents dans un souci de comparaison.

Les diffractogrammes de rayons X des produits obtenus lors de ces synthèses sont donnés sur la **Figure II-20**.

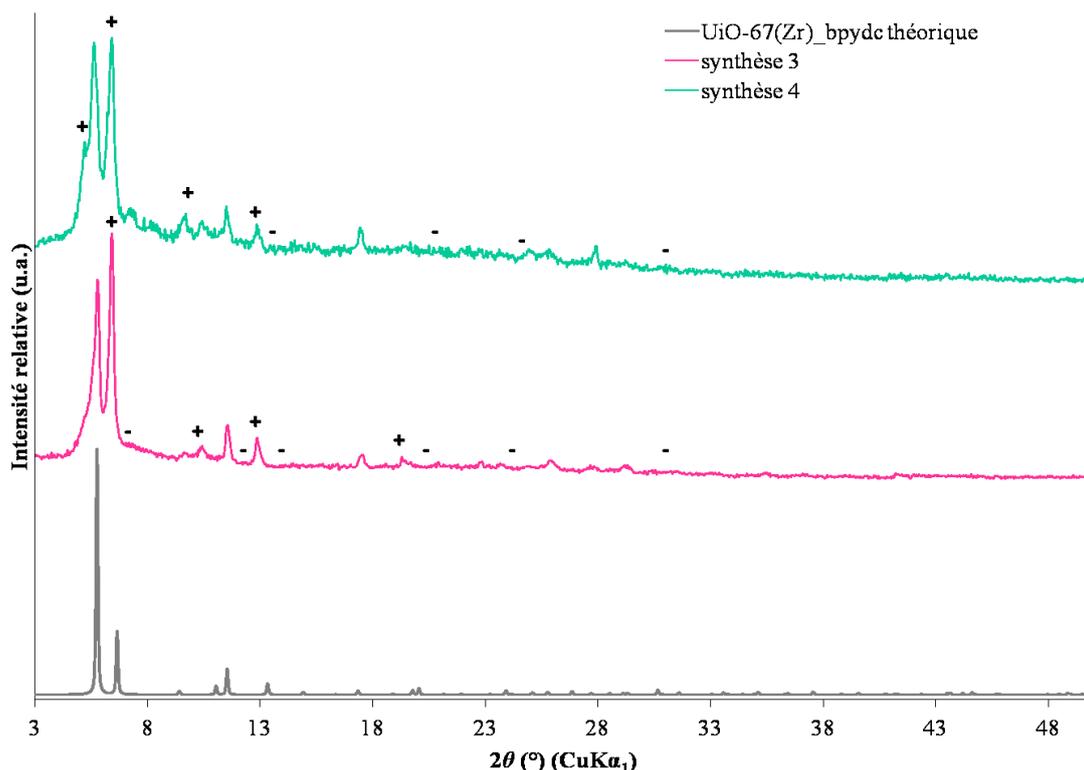


Figure II-20 : Diffractogrammes de rayons X des produits obtenus en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] pour la **synthèse 3** et en suivant le protocole de Fei *et al.*[93] pour la **synthèse 4** comparés au diffractogramme théorique de l'UiO-67(Zr)_bpydc (CCDC 968930). Les + et les - sur les diffractogrammes expérimentaux symbolisent les pics supplémentaires ou manquants, respectivement, par rapport au diffractogramme théorique.

Les diffractogrammes montrent des pics plus nombreux et mieux définis (plus fins et symétriques, avec moins de bruits de fond) que les précédents. Ainsi, l'utilisation de l'acide acétique semble être à privilégier par rapport à l'acide chlorhydrique en tant que modulateur pour obtenir des produits mieux cristallisés. La même tendance a été constatée dans le cas de la synthèse du MOF **UiO-66(Zr)** dans ces travaux de thèse.

Toutefois, en comparaison avec le diffractogramme théorique, des pics supplémentaires et manquants sont constatés sur les diffractogrammes expérimentaux (**synthèse 3** et **synthèse 4**).

A ce stade, une phase pure du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** n'est toujours pas obtenue.

Les protocoles faisant appel à l'acide acétique conduisent à de meilleurs résultats. Il a donc été décidé de persévérer dans cette voie. Le diffractogramme de la **synthèse 3** semble mieux concorder avec le diffractogramme théorique que la **synthèse 4**. Ainsi, le protocole de Zhang *et al.*[92] (correspondant à la **synthèse 3**) a été sélectionné pour la suite. Une solution

envisagée pour aboutir à une phase pure a été l'augmentation de la durée du traitement solvothermal.

2.2.1.3) Etude de l'influence de la durée du traitement solvothermal

Pour cette étude, les mêmes paramètres que ceux utilisés dans la **synthèse 3** ont été utilisés, seule la durée du traitement solvothermal a été augmentée à 120 heures. Les paramètres des synthèses **3** et **5** sont résumés dans le **Tableau II-8**.

Tableau II-8 : Paramètres de synthèse des produits obtenus en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] pour la **synthèse 3** et en augmentant la durée de synthèse pour la **synthèse 5**

MOF	ZrCl ₄	H ₂ bpydc (a)	DMF (b)	CH ₃ COOH (c)	Température traitement solvothermal (°C)	Durée traitement solvothermal (heures)
Zhang <i>et al.</i> [92]	1,00	1,00	465,0	35,0	120	24
synthèse 3	1,00	1,00	465,0	35,0	120	41,5
synthèse 5	1,00	1,00	464,2	34,8	120	120

(a) H₂bpydc = acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique

(b) DMF = N,N-diméthylformamide

(c) L'acide acétique joue le rôle de modulateur. Celui-ci a pour but d'empêcher la formation de nucléis (petits cristaux) et favoriser la cristallisation (plus gros cristaux) par complexation des atomes métalliques (Zr dans ce cas) puis remplacement par les ligands.

Les diffractogrammes de rayons X correspondant à ces synthèses sont présents sur la **Figure II-21**.

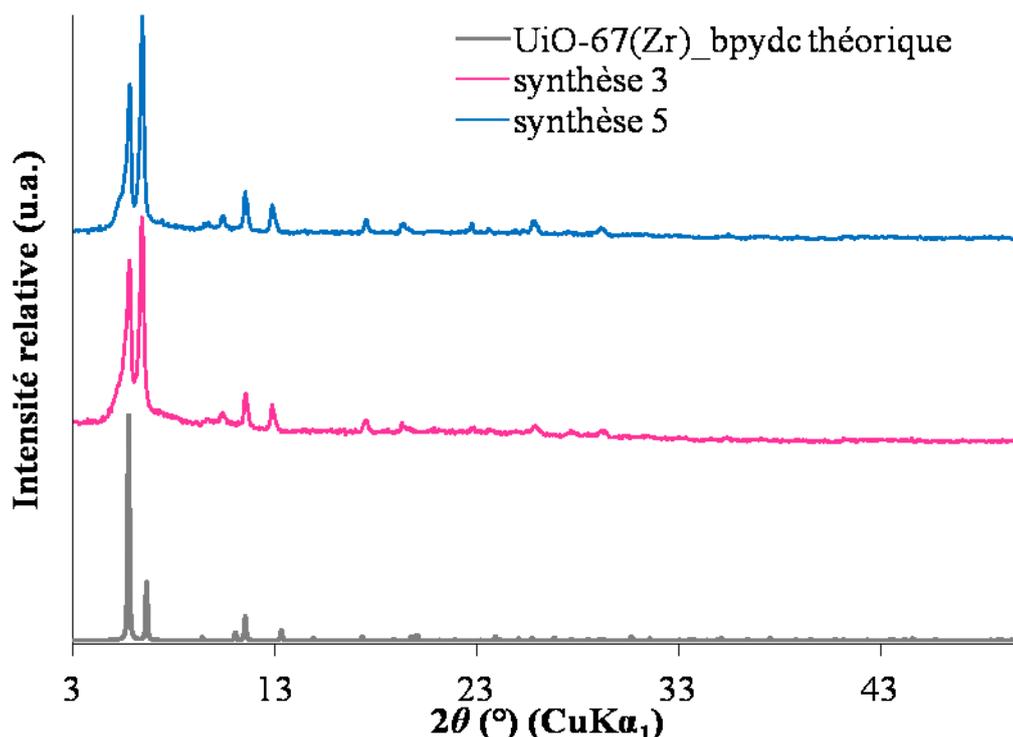


Figure II-21 : Diffractogrammes de rayons X des produits obtenus en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] pour la **synthèse 3** et en augmentant la durée de synthèse pour la **synthèse 5** comparé avec le diffractogramme théorique de l'UiO-67(Zr)_bpydc (CCDC 968930)

Le diffractogramme de rayons X correspondant au produit synthétisé en augmentant la durée du traitement solvothermal à 120 heures (**synthèse 5**) conduit à l'obtention d'un solide présentant la même cristallinité que celui obtenu avec une durée de traitement solvothermal de 41,5 heures (**synthèse 3**). Les pics supplémentaires et manquants sont également identiques et traduisent toujours la présence d'impuretés.

2.2.1.4) Etude de l'influence de la quantité d'eau dans le milieu de synthèse

En proposant une équation de formation pour le MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** attendu, la présence d'eau semble nécessaire comme en témoigne l'**Equation II-1**.



Ainsi, il a semblé judicieux d'introduire de l'eau dans le milieu de synthèse. Pour cela, les mêmes paramètres que la **synthèse 5** (protocole de Zhang *et al.* en augmentant la durée du traitement solvothermal), permettant l'obtention du produit le plus cristallisé jusqu'alors, ont été utilisés.

Le **Tableau II-9** récapitule les paramètres de synthèse du produit obtenu avec l'introduction de 8 équivalents de molécules d'eau dans le milieu de synthèse.

Tableau II-9 : Paramètres de synthèse du produit obtenu en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] en ajoutant de l'eau au milieu de synthèse (**synthèse 6**)

MOF	ZrCl ₄	H ₂ bpydc (a)	DMF (b)	CH ₃ COOH (c)	H ₂ O	Température traitement solvothormal (°C)	Durée traitement solvothormal (heures)
Zhang <i>et al.</i> [92]	1,00	1,00	465,0	35,0	-	120	24
synthèse 6	1,0	1,0	466,6	35,3	8,10 (d)	120	120

(a) H₂bpydc = acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique

(b) DMF = N,N-diméthylformamide

(c) L'acide acétique joue le rôle de modulateur. Celui-ci a pour but d'empêcher la formation de nucléis (petits cristaux) et favoriser la cristallisation (plus gros cristaux) par complexation des atomes métalliques (Zr dans ce cas) puis remplacement par les ligands.

(d) En toute rigueur, 1,33 équivalent de molécules d'eau était nécessaire pour être dans les mêmes proportions que celles de l'**Equation II-1**.

Le diffractogramme de rayons X du produit obtenu lors de cette **synthèse 6** est représenté sur la **Figure II-22**.

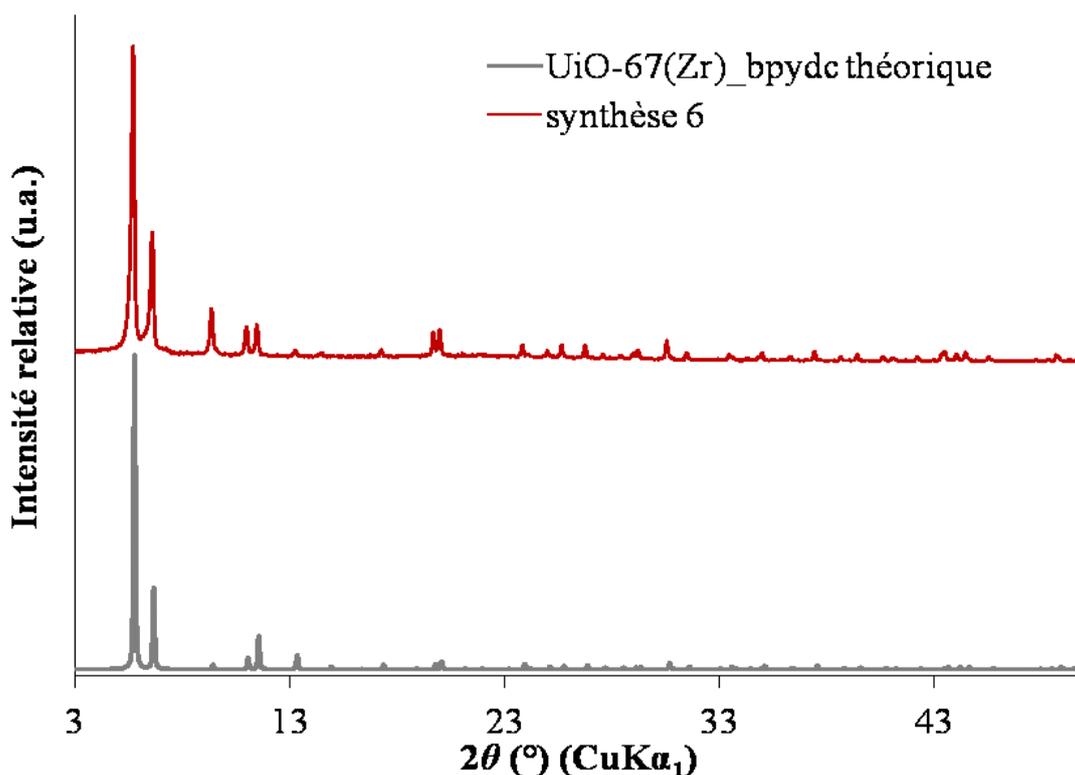


Figure II-22 : Diffractogrammes de rayons X des produits obtenus en suivant le protocole de Zhang *et al.*[92] en augmentant la durée du traitement solvothermal et en ajoutant 8 équivalents de molécules d'eau (**synthèse 6**) comparé au diffractogramme théorique de l'UiO-67(Zr)_bpydc (CCDC 968930)

Le diffractogramme de rayons X du produit obtenu lors de la **synthèse 6** correspond à une phase pure du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc**. Cette synthèse a été réalisée une seconde fois et a montré une bonne reproductibilité. La présence d'eau dans le milieu réactionnel semble donc être un paramètre essentiel pour obtenir ce type de matériau.

2.2.1.5) Caractérisations du meilleur produit obtenu

Après une optimisation de l'activation du brut de synthèse (solide issu de la synthèse) de la **synthèse 6** (activation pour laquelle différents problèmes, cités en **Annexe 2**, ont été rencontrés) le matériau a été totalement caractérisé. Les différentes caractérisations sont présentées en **Annexe 2**.

2.2.2) Récapitulatif des caractéristiques de l'ensemble des MOFs étudiés

Les principales caractéristiques (cristallines, texturales et morphologiques) de l'ensemble des MOFs étudiés durant cette thèse sont rassemblées dans le **Tableau II-10** présent ci-dessous.

Tableau II-10 : Caractéristiques cristallines, texturales et morphologiques des différents MOFs étudiés au cours de la thèse

MOFs	Références protocoles synthèses	Caractéristiques structurales (a)	P3 _{exp} comparée à P3 _{théo} (%) (b)	Volumes microporeux (cm ³ /g) (c)	Surfaces spécifiques BET (m ² /g) (c)	Morphologies et tailles des cristaux (d)
CPO-27(Ni)	[94]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 53,9 P3 _{théo} = 52,1	0,37	990	Particules 200 nm - 1 µm
MIL-101(Cr)	[95]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 65,0 P3 _{théo} = 66,6	1,36	2450	Octaèdres 1-2 µm
ZIF-8(Zn)	[96]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 64,7 P3 _{théo} = 64,6	0,67	1460	Cubes avec arrêtes tronquées 350-750 nm
MOFs UiO						
UiO-66(Zr)	[65]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 49,5 P3 _{théo} = 52,1	0,47	1230	Sphères 100-200 nm
UiO-67(Zr)	[97]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 62,6 P3 _{théo} = 64,5	0,97	2350	Sphères et octaèdres 2-5 µm
UiO-67(Zr)_bpydc	[92]	Cristallisé et sans impuretés	P3 _{exp} = 60,7 P3 _{théo} = 64,0	0,71	1850	Sphères et octaèdres 700-800 nm

(a) Déterminées par DRX. Chaque diffractogramme obtenu a été indexé selon le système cristallin et le groupe d'espace du matériau donné (c'est-à-dire aux fichiers cif disponibles sur CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) dont le numéro est présent pour MOF sur les légendes des figures des diffractogrammes présentés en **Annexe 2**).

(b) Déterminées par analyses thermogravimétriques. La perte de masse P3 expérimentale correspondant à la destruction de la partie organique du MOF est comparée à la perte de masse P3 théorique. Cette dernière est calculée en prenant en compte les masses molaires (M) du MOF déshydraté et totalement dégradé (oxyde métallique : OM) grâce à l'**Equation II-2** suivante :

$$P3_{\text{théorique}} = \left| \frac{M_{\text{OM}} - M_{\text{MOF déshydraté}}}{M_{\text{MOF déshydraté}}} \right| \quad \text{Equation II-2}$$

Avec : M_{OM}, la masse molaire de l'oxyde métallique (en g/mol)

M_{MOF déshydraté}, la masse molaire du MOF déshydraté (en g/mol)

La perte de masse P3 expérimentale est quant à elle calculée grâce à l'**Equation II-3** tenant compte des pertes de masse P1, correspondant à l'élimination des molécules d'eau et de solvant et P2, correspondant à la perte de masse totale.

$$P3_{\text{expérimentale}} = \left| \frac{P2-P1}{P1+1} \right| \quad \text{Equation II-3}$$

- (c) déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote
- (d) déterminées par microscopie électronique à balayage

2.2.3) Etude de la stabilité sous humidité des MOFs

Pour adsorber des composés présents dans les fumées sortant des usines d'incinération, les adsorbants utilisés ont besoin d'être stables dans certaines conditions telles qu'en présence de gaz acides et d'eau (vapeur).

Les matériaux zéolithiques sont réputés pour leurs stabilités thermiques et en présence d'eau. En effet, en phase vapeur, les zéolithes sont stables dans des conditions assez sévères (jusqu'à 350-500 °C) mais de la désalumination peut parfois se produire.[98–100] Cette stabilité est moins avérée dans le cas des matériaux de type MOF pour lesquels une large gamme de propriétés de sorption de molécules d'eau et de stabilité très diverses sont référencées.[96–98] Par exemple, le MOF IRMOF-1 (ou MOF-5, à base de zinc et de téréphthalate) est instable sous humidité (même avec de faibles quantités d'eau)[101], alors que les MOFs à base de zirconium tels UiO-66(Zr) peuvent être stockés dans l'eau liquide pendant des périodes prolongées sans dégradation.[102, 103]

Leus *et al.* ont réalisé une étude complète sur la stabilité de différents MOFs en milieu acide (solution HCl, pH = 0 et 4) et basique (NaOH, solution pH = 12), par exposition à l'air et à l'eau (température ambiante durant 3 et 60 jours), sous vapeur saturée en eau (200 °C durant 5 heures).[104] La stabilité des MOFs a été déterminée par diffraction de rayons X (propriétés structurales) et par manométrie d'adsorption/désorption du diazote (propriétés texturales) avant et après exposition.

Leurs résultats concernant la stabilité des MOFs étudiés durant cette thèse sont rassemblés dans le **Tableau II-11**.

Tableau II-11 : Effets des tests de stabilité par exposition à la vapeur d'eau (stabilité hydrothermale), à l'air et à l'eau (stabilités chimiques sous 3 et 60 jours) déterminés par diffraction de rayons X sur les MOFs UiO-66(Zr), UiO-67(Zr) et MIL-101(Cr)[104]

	3 jours										60 jours										Stabilité hydrothermale		
	pH = 0		pH = 4		pH = 12		H ₂ O		Air		pH = 0		pH = 4		pH = 12		H ₂ O		Air				
	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	DRX	N ₂	
UiO-66(Zr)	+	~	+	+	+	+	+	+	+	~	~	+	~	+	+	+	~	+	+	~	~	+	+
UiO-67(Zr)	-	-	+	~	+	~	+	+	+	+	-	-	~	-	+	~	+	+	+	+	-	-	-
MIL-101(Cr)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Avec, + : cristallinité et surface spécifique conservées, - : charpente complètement détruite, ~ : charpente partiellement détruite

Les résultats de cette étude montrent que tous les MOFs étudiés sont stables sous conditions hydrothermales à l'exception du MOF **UiO-67(Zr)**. Cette instabilité du MOF **UiO-67(Zr)** face à l'exposition aux molécules d'eau a récemment été attribuée par Decoste *et al.* à l'hydrolyse des ligands engendrée par la fixation des molécules de H₂O sur les sous-unités inorganiques à base de zirconium (Zr₆O₄(OH)₄).[103] La stabilité hydrothermale des MOFs étudiés est cohérente avec d'autres études.[50, 61, 105–107]

Les résultats de stabilité chimique sont plus décevants en particulier pour les résultats obtenus dans le cas du MOF **UiO-67(Zr)** qui semble peu stable en milieu acide et sous air. Le MOF **MIL-101(Cr)** présente quant à lui une excellente stabilité en milieux acide, basique, dans l'eau et sous air.

Au vu de ces résultats et du constat de l'instabilité de notre matériau **UiO-67(Zr)** sous humidité relative à 75,3 %, il a été décidé de réaliser des tests de stabilité sous humidité sur les matériaux de type **UiO-66(Zr)** et **UiO-67(Zr)** obtenus. Les tests ont été réalisés dans un dessiccateur contenant une solution saturée de LiCl permettant l'apport d'une humidité relative de 11,3 % à 25 °C[76], ceci peut correspondre à une quantité en vapeur d'eau présente dans les émissions d'usine d'incinération de déchets (< 25 %).

Le suivi de stabilité a également été mené par manométrie d'adsorption/désorption du diazote et par diffraction de rayons X.

Les résultats obtenus dans les cas du MOF **UiO-66(Zr)** et du MOF **UiO-67(Zr)** sont présentés sur les **Figures II-23** et **II-24** respectivement.

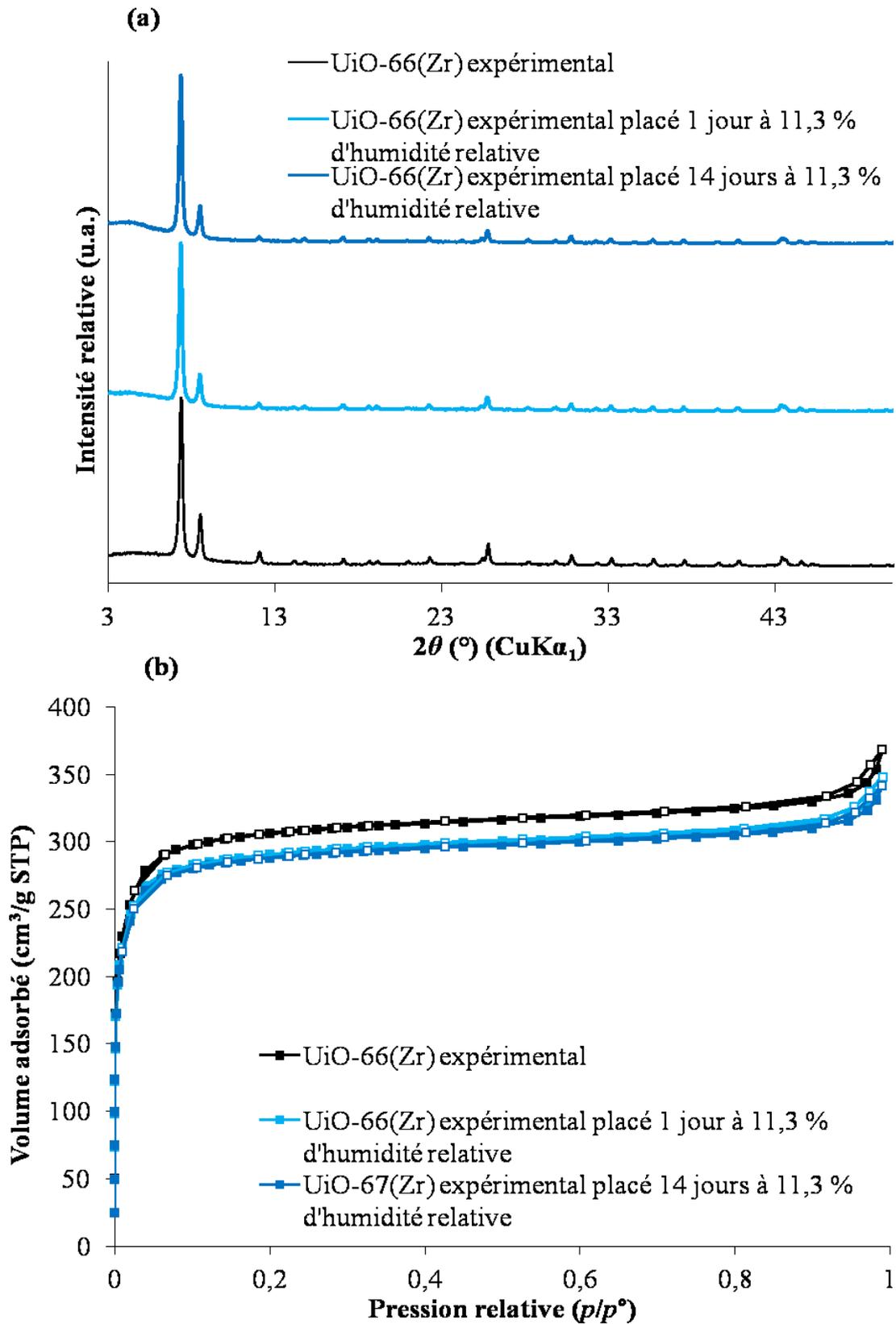


Figure II-23 : Diffractogrammes de rayons X (a) et isothermes d'adsorption/désorption du diazote du MOF **UiO-66(Zr)** avant et après exposition à une humidité relative de 11,3 % pendant 1 jour et 14 jours

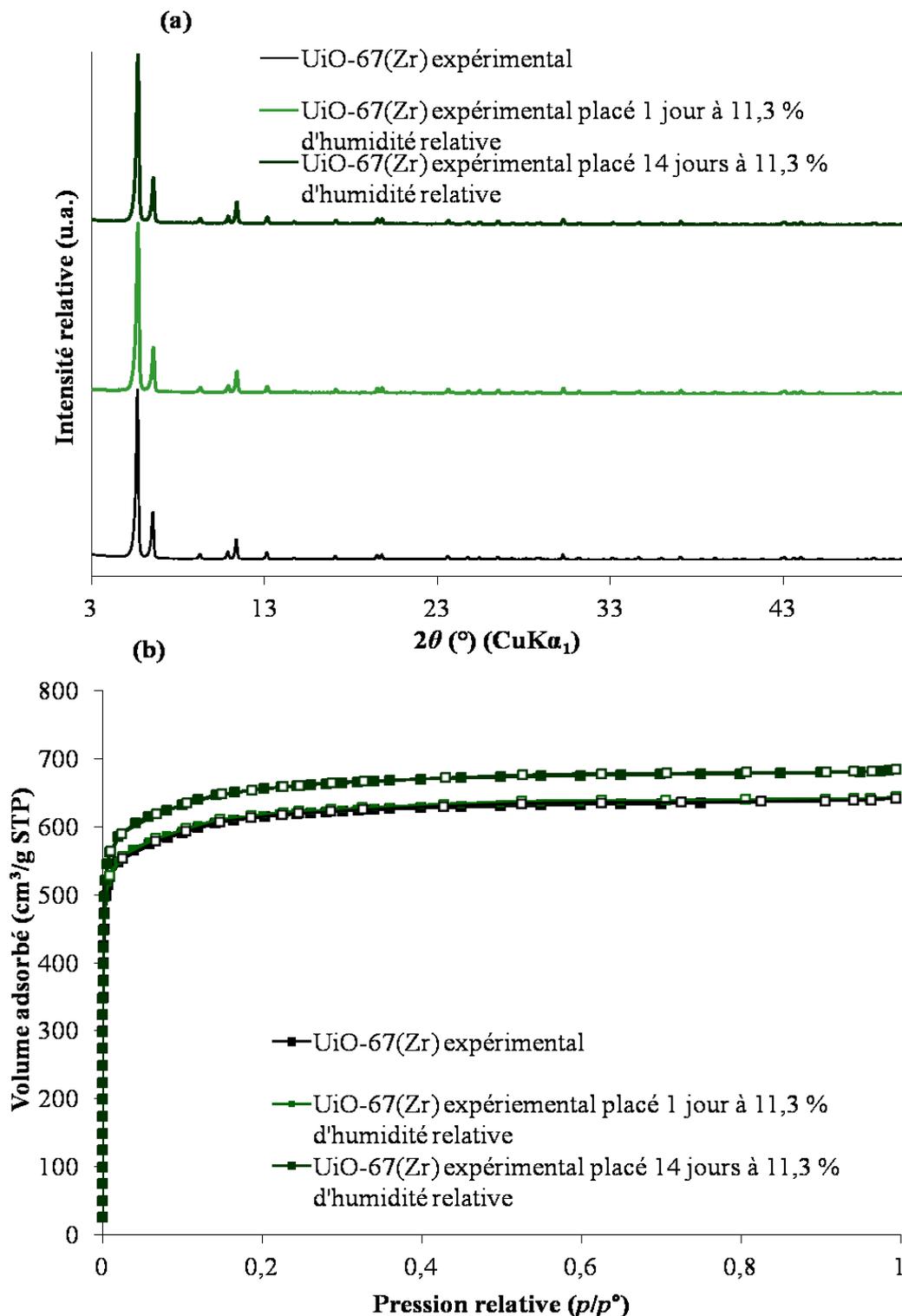


Figure II-24 : Diffractogrammes de rayons X (a) et isothermes d'adsorption/désorption du diazote du MOF **UiO-67(Zr)** avant et après exposition à une humidité relative de 11,3 % pendant 1 jour et 14 jours

Ces résultats montrent que la cristallinité ainsi que les caractéristiques texturales des MOFs de types **UiO-66(Zr)** et **UiO-67(Zr)** sont conservées au minimum 14 jours après une exposition à une humidité relative de 11,3 %. Cette stabilité conduit ainsi à une possible utilisation en tant qu'adsorbants moléculaires en sortie d'usines d'incinération de déchets.

3) Conclusions

Parmi les différents matériaux sélectionnés pour l'adsorption de composés chlorés présents dans les émissions d'usine d'incinération de déchets, certains sont commerciaux (cas de certaines zéolithes) alors que d'autres ont été synthétisés. Cela représente 17 matériaux (10 zéolithes (cf. **Tableau II-5**) et 7 MOFs (cf. **Tableau II-10**)).

Des difficultés ont été rencontrées pour la synthèse de certains matériaux de type MOF et en particulier ceux appartenant à la famille des UiO. Certains protocoles de synthèse et/ou activation publiés manquent scrupuleusement d'informations essentielles alors que d'autres se sont avérés impossibles à reproduire. A cela s'ajoute la très faible quantité de produit obtenue à l'issue de certaines synthèses. Pour certains matériaux, plusieurs synthèses (jusqu'à 7 dans le cas du MIL-101(Cr)) ont dû être réalisées pour assurer les différentes caractérisations et tests d'adsorption. Ainsi, ces matériaux sont certes très intéressants au niveau de leur propriétés très diverses mais nécessitent parfois des conditions de synthèse et d'activation lourdes et contraignantes pour certains. A l'heure actuelle, ceci rend ces derniers difficiles à envisager d'un point de vue industriel.

La préparation des matériaux adsorbants décrits dans ce second chapitre est le premier maillon de la chaîne permettant d'accéder à l'application visée. Le second est la mise en forme de ces matériaux adsorbants nécessaires à leur utilisation en lit fluidisé. Cette problématique constitue le prochain chapitre dédié à l'étude de l'élaboration de billes de matériaux adsorbants.

4) Références bibliographiques

- [1] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption-Aspects théoriques, *Tech. Ing.* 2730, p. 2003.
- [2] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 57, p. 603-619, 1985.
- [3] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 66, p. 1739-1758, 1994.
- [4] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 87 (9-10), p. 1051-1069, 2015.
- [5] IZA Structure commission, <http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>.
- [6] Y. V. Mirskii, V. V. Pirozhkov et X.D. Kang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 44, p. 1508, 1970.
- [7] K. E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites*, p. 645-653, 1993.
- [8] Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Cautlet, N. Bats, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 75, p. 13-22, 2004.
- [9] R. L. Wadlinger, E. J. Rosinski, C. J. Plank, U.S. Patent, vol. 3.375.205, 1968.
- [10] R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent, vol. 3.702.886, 1972.
- [11] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature*, vol. 271, p. 512, 1978.
- [12] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, Les Nanosciences (Tome 2), *Belin Paris*, 2006.
- [13] R. T. Yang, R. Q. Long, J. Padin, A. Takahashi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, p. 2726-2731, 1999.
- [14] R. Jager, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 247-256, 2004.
- [15] Y. Guan, Y. Liu, W. Wu, K. Sun, Y. Li, P. Ying, Z. Feng, C. Li, *Langmuir*, vol. 21, p. 3877-3880, 2005.
- [16] S. Leichsenring, D. Lenoir, H. G. May, K.-W. Schramm, A. Kettrup, *Chemosphere*, vol. 32 (9), p. 1763-1770, 1996.
- [17] H. Xi, Z. Li, H. Zhang, X. Li, X. Hu, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, p. 41-45, 2003.
- [18] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, *Adsorption*, vol. 17 (4), p. 747-758, 2011.
- [19] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, vol. 10, p. 546-552, 1990.
- [20] S. Kulprathipanja, *John Wiley Sons Zeolites Ind. Sep. Catal.*, 2010.
- [21] G. Montégut, L. Michelin, J. Brendlé, B. Lebeau, J. Patarin, *J. Env. Manage.*, vol. 167, p. 147-155, 2016.
- [22] G. Bergerhoff, W. H. Baur, W. Nowaki, *Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, vol. 9, p. 193-200, 1958.
- [23] F. Delprato, J. L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, Brevet Français 8813269, 1988.
- [24] D. W. Breck, E. M. Flanigen, Molecular Sieves, *Soc. Chem. Ind.*, p. 47-60, 1968.
- [25] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, US Patent 3308068, p. 1967.
- [26] C. Baerlocher, L. B. Mc Cusker, D. H. Olson, Atlas of zeolite Framework Type, 6th revised edition, *Ed. Elsevier*, 2007.
- [27] J. Perez-Pariente, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Zeolites*, vol. 8, p. 46-53, 1988.
- [28] R. Mostowicz, F. Testa, F. Crea, R. Aiello, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Zeolites*, vol. 18, p. 308-324, 1997.
- [29] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, vol. 378, p. 703-706, 1995.
- [30] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, vol. 402 (6759), p. 276-279, 1999.

- [31] J. L. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. Howard, O. M. Yaghi, *Science*, vol. 309 (5739), p. 1350-1354, 2005.
- [32] C. Janiak, J. K. Vieth, *New. J. Chem.*, vol. 34 (11), p. 2366-2388, 2010.
- [33] T. M. Nicholson, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110 (49), p. 24834-24836, 2006.
- [34] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tagermann, S. Ernst, A. Wagener, *Langmuir*, vol. 24 (16), p. 8634-8642, 2008.
- [35] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, vol. 295 (5554), p. 469-472, 2002.
- [36] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nat. Mater.*, vol. 6 (7), p. 501-506, 2007.
- [37] Y. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, vol. (14), p. 1488-1490, 2006.
- [38] S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42 (24), p. 9304-9332, 2013.
- [39] D. Banerjee, J. Finkelstein, A. Smirnov, P. M. Forster, L. A. Borkowski, S. J. Teat, J. B. Parise, *Cryst. Growth Des.*, vol. 11 (6), p. 2572-2579, 2011.
- [40] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129 (46), p. 14176-14177, 2007.
- [41] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 15834-15842, 2009.
- [42] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, et J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 458-460, 2009.
- [43] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 1477-1504, 2009.
- [44] S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grenèche, C. Serre, *Chem. Commun.*, vol. 46, p. 4526-4528, 2010.
- [45] S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, W.-S. Ahn, *Catal. Today*, vol. 204, p. 85-93, 2013.
- [46] H. Liu, Y. Liu, Y. Li, Z. Tang, H. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (31), p. 13362-13369, 2010.
- [47] L. Diestel, H. Bux, D. Wachsmuth, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 164, p. 288-293, 2012.
- [48] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 1504-1518, 2005.
- [49] M. Tagliabue, C. Rizzo, R. Millini, P. D. C. Dietzel, R. Blom, S. Zanardi, *J. Porous. Mater.*, vol. 18, p. 289-296, 2011.
- [50] S. Keskin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, p. 11689-11696, 2010.
- [51] P. Trens, H. Belarbi, C. Shepherd, P. Gonzalez, N. A. Ramsahye, U-H. Lee, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, p. 17-22, 2014.
- [52] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, vol. 309, p. 2040-2042, 2005.
- [53] S. H. Jung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 121-124, 2007.
- [54] T. K. Trung, N. A. Ramsahye, P. Trens, N. Tanchoux, C. Serre, F. Fajula, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 134, p. 134-140, 2010.
- [55] M. Gustafsson, X. Zou, *J. Porous. Mater.*, vol. 20, p. 55-63, 2013.
- [56] D. Peralta, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, G. D. Pirngruber, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 173, p. 1-5, 2013.
- [57] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 2071-2073, 2011.

- [58] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, p. 10186–10191, 2006.
- [59] B. Bozbiyik, Tim Duerinck, J. Lannoeye, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F.M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, p. 143–149, 2014.
- [60] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, vol. 22 (24), p. 6632–6640, 2010.
- [61] Q. Yang, V. Guillermin, F. Ragon, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, C. Zhong, T. Devic, C. Serre G. Maurin, *Chem. Commun.*, vol. 48, p. 9831–9833, 2012.
- [62] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, p. 10525–10532, 2013.
- [63] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, vol. 26 (14), p. 4068–4071, 2014.
- [64] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, K. S. Walton, *Langmuir*, vol. 28 (44), p. 15606–15613, 2012.
- [65] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon., P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 9449–9451, 2013.
- [66] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7 (1), p. 223–231, 2015.
- [67] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 1614–1626, 2012.
- [68] L. Chen, S. Rangan, J. Li, H. Jiang, Y. Li, *Green. Chem.*, vol. 16, p. 3978–3985, 2014.
- [69] L. Chen, X. Chen, H. Liu, Y. Li, *Small*, vol. 22, p. 2642–2648, 2015.
- [70] L. Li, S. Tang, C. Wang, X. Lv, M. Jiang, H. Wu, X. Zhao, *Chem. Commun.*, vol. 50, p. 2304–2307, 2014.
- [71] K. Manna, T. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136 (18), p. 6566–6569, 2014.
- [72] M. I. Gonzalez, E. D. Bloch, J. A. Mason, S. J. Teat, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, vol. 54 (6), p. 2995–3005, 2015.
- [73] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y.-B. Zhang, J. Ku Kang, O. M. Yaghi, *ACS Nano.*, vol. 8 (7), p. 7451–7457, 2014.
- [74] P. Trens, H. Belarbi, C. Shephard, P. Gonzalez, N. A. Ramsahye, U-H. Lee, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 25824–25831, 2012.
- [75] Z. Huanga, H. K. Leea, *J. Chromatogr. A*, vol. 1401, p. 9–16, 2015.
- [76] L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A*, vol. 81 (1), p. 89–96, 1977.
- [77] M. Ben Abda, Thèse soutenue à l’Université d’Aix-Marseille, 2016.
- [78] M. Mercury, Thèse soutenue à l’Université d’Aix Marseille, 2010.
- [79] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, *Proc. Soc. Ser.*, vol. 433, p. 499–520, 1991.
- [80] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 420, p. 375–405, 1988.
- [81] M. Soulard, J. Patarin, V. Eroshenko, R. Regis, Molecular spring or bumper: A new application for hydrophobic zeolitic materials. In: Van Steen, E., Callanan, L., Claeys, M. (eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis, Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials Part B, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference. Elsevier*, vol. 154, p. 1830–1837, 2004.
- [82] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science*, vol. 335, p. 70–73, 2012.
- [83] J.-F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, vol. 8, p. 291–294, 1971.

- [84] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 189, p. 22-30, 2014.
- [85] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82 (1-2), p. 1-78, 2005.
- [86] B. Zheng, Y. Wan, W. Yang, F. Ling, H. Xie, X. Fang, H. Guo, *Chin. J. Catal.*, vol. 35 (11), p. 1800-1810, 2014.
- [87] S. Gonthier, R. W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 85, p. 43-73, 1994.
- [88] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, p. 5616-5624, 2010.
- [89] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J. L. Guth, P. Schulz, *Zeolites*, vol. 15, p. 90-96, 1995.
- [90] M. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2137-2145, 1998.
- [91] L. Chen, H. Chen, Y. Li, *Chem. Commun.*, vol. 50, p. 14752-14755, 2014.
- [92] Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, L. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, vol. 51, p. 14732-14734, 2015.
- [93] H. Fei, S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, vol. 50, p. 4810-4812, 2014.
- [94] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.*, p. 959-961, 2006.
- [95] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, p. 1537-1552, 2009.
- [96] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 184, p. 55-60, 2014.
- [97] H. Feuchter, Thèse soutenue à l'Université de Bourgogne, 2015.
- [98] L. Zhang, K. Chen, B. Chen, J. L. White, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, p. 11810-11819, 2015.
- [99] G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67 (9-10), p. 1973-1994, 2006.
- [100] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, vol. 106 (9), p. 4044-4098, 2006.
- [101] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 10678-10679, 2006.
- [102] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, 2008.
- [103] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-G. Huang, K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 5642-5650, 2013.
- [104] K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, p. 110-116, 2016.
- [105] P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming, K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, p. 6513-6519, 2012.
- [106] J. W. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, T. Segakweng, B. C. North, M. Mathe, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, p. 12018-12023, 2014.
- [107] K. Wang, C. Li, Y. Liang, T. Han, H. Huang, Q. Yang, D. Liu, C. Zhong, *Chem. Eng. J*, vol. 289, p. 486-493, 2016.

Chapitre III

Mise en forme des matériaux adsorbants

Sommaire

1) Généralités sur l'élaboration de billes de matériaux adsorbants.....	116
1.1) Techniques d'élaboration de billes zéolithiques.....	116
1.1.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines.....	117
1.1.1.1) Traitement hydrothermal d'un précurseur silicique en présence d'additifs.....	117
1.1.1.2) Polymérisation-agrégation colloïdale induite	119
1.1.1.3) Utilisation de résine échangeuse d'ions.....	120
1.1.1.4) Utilisation d'un mélangeur.....	121
1.1.2) Méthodes d'élaboration de billes creuses	126
1.1.2.1) Assemblage de cristaux zéolithiques à la surface d'objets organiques ou inorganiques	126
1.1.2.2) Formation de multicouches zéolithiques à la surface de billes organiques	126
1.1.2.3) Utilisation d'émulsion huile/eau comme nanoréacteur	127
1.2) Techniques d'élaboration de billes de matériaux de type MOF.....	129
1.2.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines : utilisation d'un mélangeur	129
1.2.2) Méthodes d'élaboration de billes avec gabarit.....	131
1.2.2.1) Cristallisation directe de MOF-5 sur billes en poly(diméthylsiloxane).....	131
1.2.2.2) Cristallisation directe de MOF SIM-1 sur billes en alumine	132
2) Elaboration de billes zéolithiques à l'aide d'un mélangeur/malaxeur.....	135
2.1) Zéolithes utilisées.....	135
2.2) Liants mis en jeu.....	135
2.3) Essais préliminaires.....	136
2.3.1) Appareillage utilisé.....	136
2.3.2) Cahier des charges	137
2.3.3) Paramètres de mise en forme.....	138
2.3.4) Détermination des conditions optimales de mise en forme.....	139
2.3.5) Stabilité thermique des liants sélectionnés	142
2.3.6) Hypothèses sur le mode d'action des liants sélectionnés	143
2.3.7) Conclusions des essais préliminaires	147
2.4) Description du protocole optimal.....	147
2.5) Publication	148
2.6) Compléments d'informations : influence de l'alcalinité du liant Na₂SiO₃.....	161
3) Elaboration de billes de matériaux de type MOF : problèmes rencontrés	164
4) Conclusions.....	164
5) Références bibliographiques	165

Chapitre III : Mise en forme des matériaux adsorbants

Les synthèses classiques de zéolithes et de matériaux de type MOF aboutissent généralement à des produits pulvérulents. Ces poudres sont généralement pénalisantes pour un grand nombre d'applications industrielles. Le développement de méthodes de mise en forme de ces matériaux avec des morphologies et des tailles d'objets contrôlables est d'une grande importance technologique. Dans le cas du projet Méterdiox +, il est prévu que le dispositif de terrain soit équipé de cartouches dans lesquelles seront introduits les matériaux adsorbants. Ces derniers doivent donc être mis en forme de façon à éviter au maximum les pertes de charges et le colmatage des cartouches observés dans le cas de l'utilisation de poudres. Les travaux de thèse de L. Bonvalot ont mis en évidence que l'utilisation de billes (1-2 mm) permettait de créer moins de pertes de charge que l'utilisation d'extrudés cylindriques (1,6 mm de diamètre et $3,8 \text{ mm} \pm 1,2 \text{ mm}$ de longueur (moyenne)).[1] Ainsi, l'élaboration de billes de matériaux adsorbants a été privilégiée dans le cadre de ce travail.

Différentes méthodes de formation de billes d'adsorbant sont référencées dans la littérature. La première partie de ce chapitre décrira une partie de celles-ci dans le cas des zéolithes et des matériaux de type MOF.

La technique sélectionnée ainsi que l'étude réalisée pour l'élaboration de billes zéolithiques sera détaillée par la suite. Ce travail a fait l'objet d'une publication, qui sera intégrée dans ce chapitre, et qui décrit les propriétés mécaniques, texturales et d'adsorption des billes conçues. Un résumé de cette publication et des résultats complémentaires seront également disponibles.

La mise en forme des matériaux de type MOF n'a pu être réalisée au cours de cette thèse : les raisons seront explicitées dans la dernière partie de ce chapitre.

1) Généralités sur l'élaboration de billes de matériaux adsorbants

1.1) Techniques d'élaboration de billes zéolithiques

Dans la littérature, deux types de billes sont référencés : les billes pleines et les billes creuses.

Les billes pleines ont naturellement retenu notre attention en raison de leurs meilleures stabilités thermique et mécanique, et de leur grande capacité d'adsorption pour un même volume, la quantité de matériau adsorbant étant plus importante au sein d'une bille pleine. Les différentes voies d'obtention de ces deux types de billes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1.1.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines

Les méthodes apparaissant le plus dans la littérature sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1.1.1.1) Traitement hydrothermal d'un précurseur silicique en présence d'additifs

Cette technique est basée sur le traitement hydrothermal en présence d'une solution de NaCl de diatomite qui est une roche (naturelle dans cette étude) formée entièrement ou presque de "squelettes" de diatomées. En fin de vie, les diatomées, qui sont des algues microscopiques unicellulaires dont la taille varie entre 10 et 200 μm , sédimentent au fond des lacs et des océans pour ne laisser que leur exosquelette silicique (appelé frustule). Dans leur étude, Shan *et al.* ont formé des cristaux de zéolithe (Fe-Al)-ZSM-5 (**MFI**) en utilisant la diatomite comme source de silicium, d'aluminium et de fer (éléments présents dans les diatomées naturelles) et le bromure de tétrapropylammonium en tant qu'agent structurant.[2] L'ajout d'une solution de NaCl permet la formation d'agrégats sphériques d'environ 10 μm contenant des mésopores et des macropores, en plus des micropores de la zéolithe **ZSM-5** (cf. **Figure III-1**). Le milieu très basique influence la cristallinité du produit qui augmente avec la quantité de NaOH ajoutée (à teneur constante en NaCl). Selon les auteurs, l'ajout de NaCl a deux effets : tout d'abord, il facilite à la fois l'incorporation du fer dans la structure zéolithique puis il favorise la formation de sphère. Cependant, aucune information sur le processus conduisant à la formation de sphère n'est apportée. Nous pouvons penser que les cations Na^+ écranteraient les charges de surface des petits cristallites de (Fe-Al)-ZSM-5 (**MFI**) et faciliteraient ainsi leur agrégation sous forme de sphère. Seul le rôle des ions chlorure est très succinctement détaillé : il permettrait de réduire la taille des cristallites formés. Notons que le rapport optimal $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{diatomite}}$ pour que tous les agrégats soient sphériques est de 2 (m étant la masse en gramme).

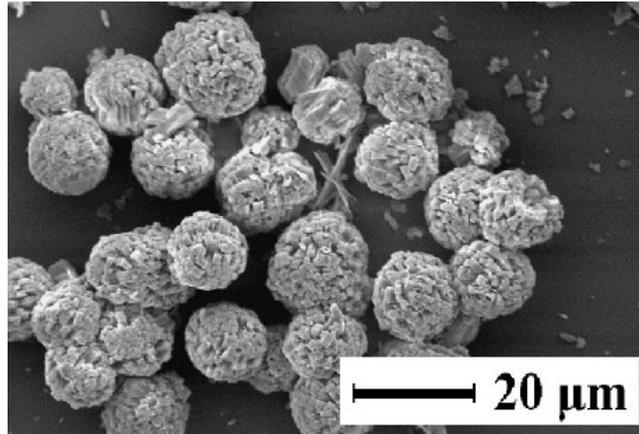


Figure III-1 : Agrégats sphériques de zéolithe (Fe-Al)-ZSM-5 (MFI) conçues à partir de diatomées[2]

Une autre étude menée par Yu *et al.* décrit la formation de billes de zéolithe NaX (FAU) de 1 mm de diamètre en présence de chitosane (cf. **Figure III-2**).[3] Le chitosane est la molécule issue de la désacétylation chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine, qui est le composant de l'exosquelette des crustacés (entre autres). Une solution contenant de la silice colloïdale et du chitosane est ajoutée goutte à goutte dans une solution basique d'aluminate de sodium ce qui conduit à la formation immédiate de microsphères hybrides de silice et de chitosane. Les auteurs suggèrent que le chitosane se solidifie instantanément sous forme de bille au contact d'une solution alcaline. Par pseudomorphisme, ces billes de gel amorphe cristallisent en billes zéolithiques lors d'un traitement hydrothermal (80 °C pendant 6 heures). Une calcination à 500 °C est ensuite effectuée pour éliminer le chitosane. Il a été montré que l'influence de la quantité de chitosane sur la morphologie des billes obtenues était très importante.

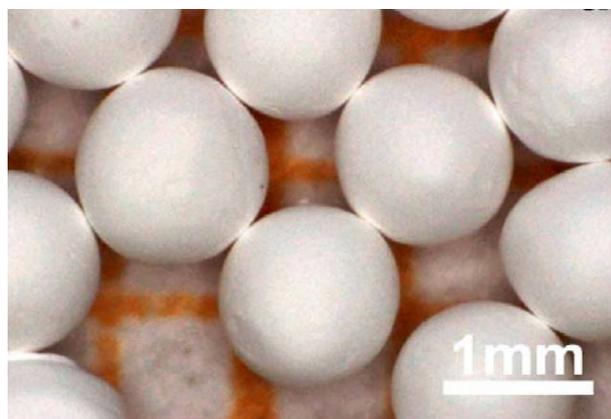


Figure III-2 : Billes de zéolithe NaX (FAU) conçues en présence de chitosane[3]

La résistance mécanique (test de compression) est de 0,46 MPa. Les propriétés texturales (adsorption du méthane, du diazote et du dioxyde de carbone) sont conservées par comparaison avec la poudre de zéolithe NaX (FAU).

1.1.1.2) Polymérisation-agrégation colloïdale induite

La seconde méthode permettant l'obtention de sphères est la « Polymerization-Induced Colloid Aggregation » (PICA). En 1994, Annen *et al.* ont été les premiers à mettre au point cette technique pour former des billes de dioxyde de zirconium.[4] Pour cela, il est nécessaire de polymériser une résine composée d'urée et de formaldéhyde. La réaction est catalysée par un acide et l'oligomère formé s'adsorbe à la surface des colloïdes d'oxyde de zirconium. Ceci provoque ainsi l'agrégation de ces colloïdes sous forme de particules sphériques d'un composite de dioxyde de zirconium et de polymère.

Dans leurs travaux, Annen *et al.* ont étudié l'influence du pH du milieu pour obtenir des billes de dioxyde de zirconium avec une grande porosité combinée à une résistance mécanique importante.[4] Les sphères obtenues ont un diamètre de 10 μm . Par la suite, de nombreux travaux ont été effectués pour former des billes par cette voie. Jiang *et al.* ont par exemple formé des microsphères de dioxyde de titane.[5]

Kang *et al.* ont, quant à eux, utilisé cette méthode pour synthétiser des billes de zéolithes de types *BEA et MFI de compositions chimiques et de tailles (comprises entre 3 et 8 μm) différentes.[6] Un exemple de ces billes est présenté sur la **Figure III-3**. Pour cela, des nanocristaux de zéolithe sont mis en suspension dans l'eau distillée. Ensuite, l'éthanol, l'urée et l'acide chlorhydrique sont ajoutés. Le formaldéhyde est enfin introduit dans le mélange précédent afin de former des particules sphériques d'un complexe zéolithe-polymère. L'agent structurant organique nécessaire à la synthèse des zéolithes est éliminé par calcination (580-700 $^{\circ}\text{C}$), tout comme la résine polymère urée-formaldéhyde.

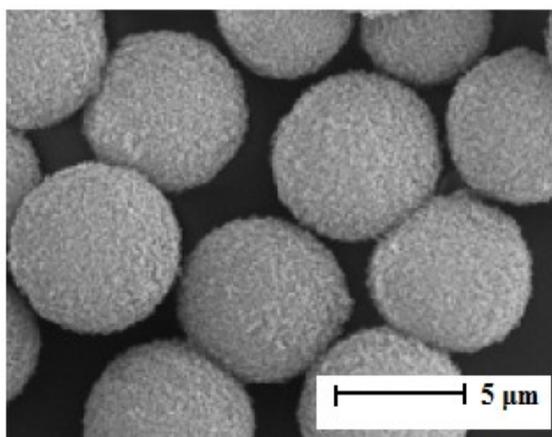


Figure III-3 : Billes calcinées de zéolithe bêta (*BEA) conçues par la méthode PICA (« Polymerization-Induced Colloid Aggregation »)[6]

Dans ces travaux, la méthode PICA induit la présence d'une mésoporosité intra-sphère. De plus, la concentration en zéolithe doit être comprise entre 10 et 25 mg/mL. En dessous de ce seuil, les sphères s'effondrent après calcination. Au dessus, la taille des microsphères augmentera trop rapidement ce qui empêchera l'incorporation de certaines particules de zéolithe dans les microsphères de composite durant la polymérisation entre l'urée et le formaldéhyde.

1.1.1.3) Utilisation de résine échangeuse d'ions

Depuis la fin des années 1990, les recherches se sont accentuées sur la mise en forme de billes de matériaux minéraux à l'aide de résines échangeuses d'anions. Le choix d'utiliser des résines échangeuses d'anions macroporeuses comme gabarits a été déterminé par le fait que ces résines sont fournies sous la forme de billes sphériques de différentes tailles (300-600 μm), et qu'elles sont capables d'échanger des anions avec ceux présents dans les milieux de synthèse (comme les anions silicate ou aluminosilicate). Leur structure poreuse permanente offre également un « volume d'accueil » pour la croissance de nanocristaux zéolithiques. De plus, étant des matériaux organiques, ils peuvent donc facilement être éliminés à la fin de la synthèse par calcination. De nombreuses recherches ont été effectuées sur cette technique de mise en œuvre.[7–11] Mais ces travaux restent limités à certaines zéolithes purement siliciques ou à fort rapport molaire Si/Al (**MFI**, ***BEA**).

Le principe, plutôt simple, présente une seule étape et ne nécessite pas de prétraitement dans la majeure partie des cas. Toutefois, les résines échangeuses d'ions ne sont pas inertes chimiquement et de nombreux paramètres doivent être maîtrisés pour adopter les meilleures conditions de synthèse. La **Figure III-4** montre le processus de préparation de billes zéolithiques à l'aide de résines échangeuses d'anions :

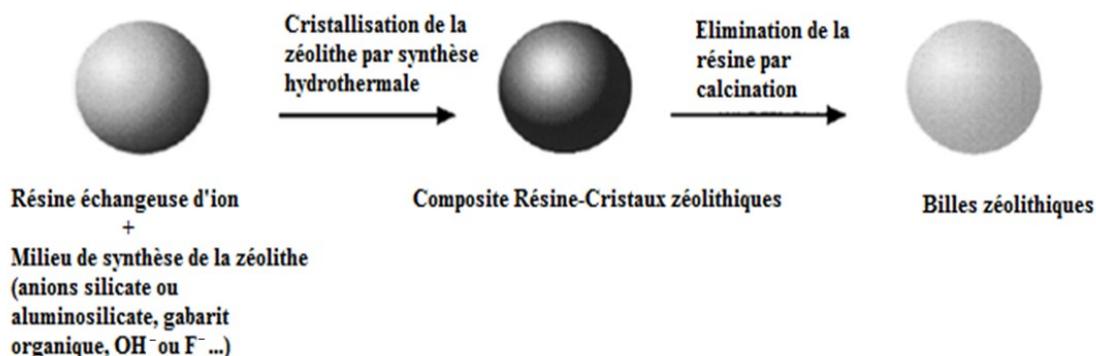


Figure III-4 : Processus de préparation de microsphères de zéolithe en utilisant une résine échangeuse d'anions adapté de la référence[8]

Tosheva *et al.* ont obtenu des sphères de zéolithe bêta (*BEA) en utilisant une résine échangeuse d'anions.[9] Pour cela, une solution d'isopropoxyde d'aluminium et d'hydroxyde de tétraéthylammonium est versée sur une solution de silice. Les billes de résine sont ensuite introduites dans le milieu réactionnel, et le mélange est placé dans une chemise en Téflon® elle-même placée dans un autoclave. Les sphères composites résine-zéolithe sont obtenues par traitement hydrothermal (170 °C pendant 18 heures). La résine est enfin éliminée par calcination (600 °C) permettant l'obtention de sphères de zéolithes avec un diamètre d'environ 400 µm (cf. **Figure III-5**), chacune de ces sphères étant formées par l'assemblage de nanocristaux de zéolithe.

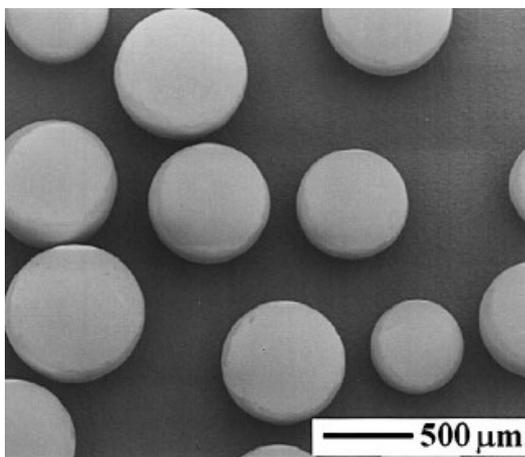


Figure III-5: Billes de zéolithe bêta (*BEA) conçues à l'aide d'une résine échangeuse d'anions[9]

1.1.1.4) Utilisation d'un mélangeur

Cette technique est très présente à l'échelle industrielle car elle est simple d'utilisation et permet l'obtention d'un large éventail de tailles de bille. Il suffit en effet d'introduire dans le mélangeur une formulation contenant une poudre zéolithique, un liant et un solvant, puis d'optimiser la vitesse du rotor et la durée de mélange afin d'obtenir des sphères zéolithiques. Les actions mécaniques du rotor et de la cuve tournant en sens inverse vont engendrer la formation d'agrégats sphériques. L'utilisation de liant est souvent conseillée afin de faciliter la mise en forme et d'apporter une résistance mécanique suffisante.

Dans leur étude, Schumann *et al.* ont formé des billes de zéolithe 13X (FAU) en utilisant de l'argile (métakaolin) comme liant.[12] Le rapport molaire Si/Al du mélange zéolithe-argile-eau est ensuite ajusté par l'ajout de Na₂SiO₃ et de soude. Une fois les billes formées (de tailles comprises entre 1,6 et 2,5 mm, cf. **Figure III-6**), ces dernières subissent un

traitement dans une solution basique puis un traitement thermique afin de convertir les composants non zéolithiques en zéolithe. Le métakaolin est ainsi transformé en zéolithe.

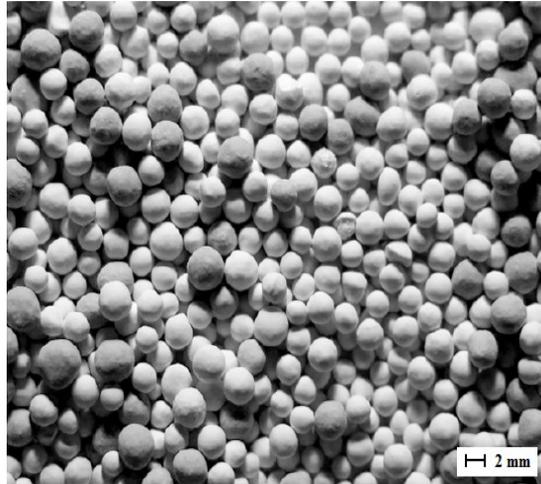


Figure III-6: Billes de zéolithe 13X (FAU) conçues à l'aide d'un mélangeur.[12] Les billes sombres sont celles avec liant (avant transformation du métakaolin en zéolithe) et les billes claires ne contiennent pas de liant (après transformation du métakaolin en zéolithe)

La formation de billes dépend fortement du rapport volumique solide/liquide. Si la quantité de liquide est trop importante, des agglomérats seront formés, tandis que si celle-ci est trop faible, le mélange restera pulvérulent.

Le **Tableau III-1** ci-après regroupe les principales méthodes d'élaboration de sphères pleines trouvées dans la littérature.

Tableau III-1 : Description des méthodes permettant d'obtenir des billes pleines de matériaux poreux

Préparations et types de billes	Tailles des billes	Techniques utilisées	Informations complémentaires	Références
Préparation de billes de zéolithe ZSM-5 (MFI) avec des frustules de diatomée en présence de NaCl	10 μm	Traitement hydrothermal	Milieu de synthèse : NaOH / NaCl, NaCl permettant la formation d'agrégats sphériques (raisons non précisées)	[2]
Préparation de billes de zéolithe NaX (FAU) avec du chitosane	1-2 mm	Pseudomorphisme	Milieu de synthèse : Silice colloïdale / Aluminat de sodium / Chitosane / NaOH	[3]
Synthèse de microsphères de dioxyde de zirconium poreuses	5-10 μm	« Polymerization-Induced Colloid Aggregation » (PICA) (a)	Milieu de synthèse : Urée / Formaldéhyde en présence d'un catalyseur acide (HNO_3)	[4]
Synthèse de microsphères de dioxyde de titane poreuses	5-10 μm	« Polymerization-Induced Colloid Aggregation » (PICA) (a)	Milieu de synthèse : Urée / Formaldéhyde en présence d'un catalyseur acide (HCl)	[5]
Synthèse de microsphères de zéolithe bêta (* BEA)	3-8 μm			[6]
Synthèse de sphères pleines de vanadophosphate de type AlPO-5 (AFI)	200-500 μm	Pseudomorphisme	Utilisation d'une résine échangeuse de cations (b)	[7]
Synthèse de sphères pleines de zéolithe bêta (* BEA)	300-500 μm	Pseudomorphisme	Utilisation d'une résine échangeuse d'anions	[9]

Préparation de billes de zéolithes de types SOD , LTA et FAU	SOD : 10 µm LTA : 70 µm FAU : 1 mm	Pseudomorphisme	- Billes de silice amorphe transformées en billes de zéolithe par traitement hydrothermal - Billes finales en forme de pelote : agrégats de cristaux de 1,5 µm de diamètre	[13]
Préparation de billes de zéolithes de types *BEA et MFI	300-500 µm	Traitement hydrothermal	- Cœur de type *BEA / coquille de type MFI - Résine utilisée : Styrène Divinyl Benzène (c)	[14]
Préparation de billes de zéolithe de type FAU	1,5-2,5 mm	Mélangeur Eirich® R02E	- Mélange : Poudre zéolithe NaX (60 % en masse), métakaolin, Na ₂ SiO ₃ , soude et eau (d) - Vieillissement des billes obtenues et conversion hydrothermale : 16 h à 84 °C dans une solution basique. - Séchage à 300 °C pour activer les billes (déshydratation)	[12]
Préparation de billes de zéolithe de type MFI	500-600 nm	Pseudomorphisme	Deux étapes : formation de sphères de MCM-41 puis ajout de TPA ⁺ (tétrapropylammonium) et traitement hydrothermal pour former les sphères de zéolithe	[15]

Chapitre III : Mise en forme des matériaux adsorbants

(a) La résine est synthétisée par la réaction de l'urée avec le formaldéhyde puis la résine s'adsorbe à la surface des colloïdes de dioxyde de zirconium.

(b) La formation d'un composite résine sphérique cationique réticulée (Amberlite IRA 200)/vanadophosphate de type AlPO-5 (**AFI**) est possible par traitement hydrothermal d'un composite Al (provenant du chlorhydrate d'aluminium)/résine en présence d'acide phosphorique, d'hydroxyde de tétraéthylammonium et d'eau distillée. Le matériau sphérique est obtenu en éliminant la résine échangeuse d'ion par calcination.

(c) La zéolithe de type ***BEA** cristallise dans les pores de la résine. Cependant, un ensemencement primaire avec des nanocristaux de silicalite-1 (**MFI**) des billes de zéolithe bêta calcinées suivi d'un traitement hydrothermal permet de former la coquille de zéolithe de type **MFI**.

(d) La forme des billes est obtenue après avoir introduit la formulation dans un mélangeur. La vitesse de rotation du rotor et le temps de mélange ne sont pas précisés. Le métakaolin est converti chimiquement en zéolithe pour donner des billes composées uniquement de zéolithe.

1.1.2) Méthodes d'élaboration de billes creuses

Même si nous n'adoptons pas de méthodes permettant la formation de billes creuses pour l'application visée, une brève description des méthodes les plus connues est présentée ci-après.

1.1.2.1) Assemblage de cristaux zéolithiques à la surface d'objets organiques ou inorganiques

Une des techniques permettant la formation de sphères creuses repose sur l'assemblage de nanoparticules de zéolithes à la surface d'un objet sphérique. Cet objet de forme sphérique peut être du polystyrène (PS)[16], des sphères de silice mésoporeuse[17] ou encore du carbonate de calcium[18]. Il constitue le cœur autour duquel sera déposé le matériau zéolithique par une technique d'assemblage couche par couche. Cette technique est constituée de trois étapes : la formation du noyau, l'inversion de la charge de surface par un polycation, l'adsorption de germes zéolithiques et leur croissance secondaire. Elle repose sur le principe d'interactions électrostatiques entre les nanoparticules de zéolithe et les polyions de charge opposée. L'objet organique est enfin retiré par calcination pour laisser place à des billes creuses de zéolithe.[16] Quant aux objets inorganiques, les sphères de silice mésoporeuse sont converties en zéolithe[17] tandis que le carbonate de calcium est dissous en milieu acide[18].

1.1.2.2) Formation de multicouches zéolithiques à la surface de billes organiques

Une autre technique dite « couche par couche », permettant la formation de sphères creuses à multicouches a été mise au point par Wang *et al.*[19] Les sphères de PS sont recouvertes de cinq ou sept couches de polyélectrolytes afin de charger positivement la surface des sphères de PS (dans l'ordre suivant : PDDA/PSS/PDDA/PSS/PDDA où PDDA est le polydiallyldiméthyl (chlorure) d'ammonium et PSS le poly(styrène sulfonate) de sodium). Des nanocristaux de zéolithe et le PDDA sont déposés alternativement pour former des couches homogènes de ces deux composés. Les interactions électrostatiques des nanocristaux de zéolithe, chargés négativement, et du polymère, chargé positivement, permettent le dépôt de multicouches zéolithe-polymère à la surface des sphères de PS (cf. **Figure III-7**). Ces dépôts ont été réalisés dans une solution de NaCl de concentration 10^{-1} M à un pH de 9,5 et à température ambiante afin d'ajuster la force ionique. Après chaque étape de dépôt, les

échantillons ont été centrifugés, lavés à l'eau distillée et redispersés. Les polymères sont ensuite éliminés par calcination à 600 °C.

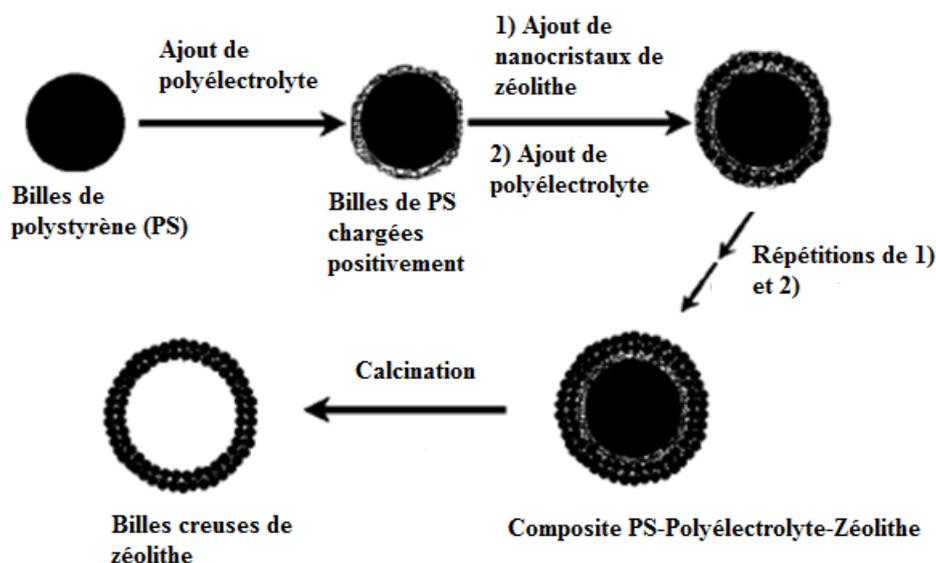


Figure III-7 : Formation de billes creuses de zéolithe par la formation de multicouches zéolithiques à la surface de billes de polystyrène[19]

1.1.2.3) Utilisation d'émulsion huile/eau comme nanoréacteur

Une autre méthode de fabrication de sphères creuses de zéolithe a été développée par Yue *et al.* en utilisant les gouttes d'huile d'une émulsion Huile dans Eau (H/E) jouant le rôle de gabarit.[20] La zéolithe silicalite-1 (MFI) est ainsi synthétisée dans un système de type huile/eau/tensioactif. Le mélange de départ est constitué de la phase huileuse (toluène) et de germes de zéolithe silicalite-1 dispersés dans une solution de NaCl de concentration 2,5 M. Le mélange est agité très vigoureusement (de 10 000 tr/min à 26 000 tr/min) afin de former une émulsion stabilisée par les germes de zéolithe. Un gel de synthèse de zéolithe silicalite-1 est introduit pendant l'agitation. Cette émulsification permet la formation de gouttelettes d'huile autour desquelles les germes zéolithiques vont se déposer. Le gel de synthèse va alors alimenter les germes et ces derniers vont croître par traitement hydrothermal (cf. **Figure III-8**).

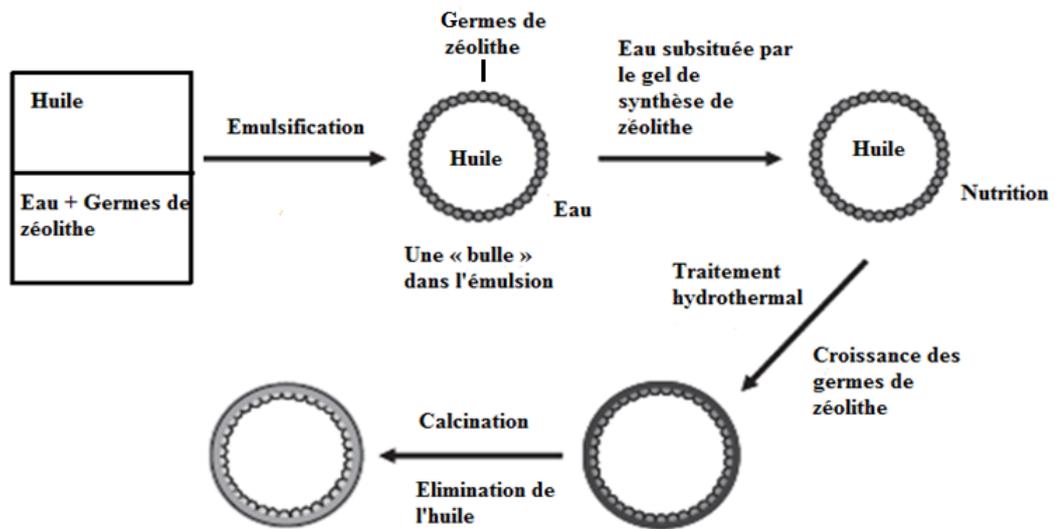


Figure III-8 : Elaboration de sphères creuses de zéolithe par l'utilisation d'une émulsion huile/eau comme gabarit[20]

Le **Tableau III-2** ci-après regroupe les principales méthodes d'élaboration de sphères creuses trouvées dans la littérature.

Tableau III-2: Description des méthodes permettant d'obtenir des billes creuses de matériaux poreux

Types de bille	Gabarits	Traitements	Milieus de synthèse	Références
Sphères creuses	Billes de polystyrène (PS), silices mésoporeuses ou carbonate de calcium → gabarit chargé positivement grâce à l'ajout de polymère cationique (ie : PDDA...)	Traitement hydrothermal ou auto-assemblage des particules de zéolithe suivis d'un traitement hydrothermal. Après formation des billes : calcination (PS), zéolithisation (silice mésoporeuse), attaque acide (CaCO ₃)		[16]
			Réactifs habituels pour la synthèse de zéolithe	[17]
				[18]
Sphères creuses multicouches (i.e. : PDDA/PS/PDDA/PS/PDDA)	Billes de polystyrène (PS)	Traitement hydrothermal. Après formation des billes : calcination	Réactifs habituels pour la synthèse de zéolithe	[19]
Sphères creuses	Gouttelettes d'huile (toluène) d'une émulsion huile/eau	Traitement hydrothermal. Après formation des billes : calcination	Solution de germes de zéolithe + phase huileuse (toluène)	[20]

1.2) Techniques d'élaboration de billes de matériaux de type MOF

Comparativement aux zéolithes, la littérature est moins fournie en terme de mise en forme de matériaux de type MOF. Toutefois, certaines techniques sont référencées. Celles-ci feront l'objet des paragraphes ci-après.

1.2.1) Méthodes d'élaboration de billes pleines : utilisation d'un mélangeur

Ren *et al.* ont réussi à former des billes de MOF UiO-66(Zr) en grande quantité grâce à l'utilisation d'un mélangeur/granuleur (BZL-300, Chine).[21] Cette mise en forme post-synthèse est réalisée après l'obtention du MOF UiO-66(Zr) en grande quantité (utilisation de 400 g de ZrCl₄, 285 g d'acide téréphtalique, 2 L de DMF et 1,3 L d'acide formique pour la synthèse). Pour cela, 450 g de MOF et 50 g de liant (sucrose) sous forme de poudre (représentant 10 % en masse) sont introduits dans le mélangeur/granuleur. Les billes sont

formées par rotation vigoureuse avec ajout d'eau. Les billes obtenues (cf. **Figure III-9**) possèdent une taille comprise entre 0,5 et 15 mm, sachant que celle-ci peut être contrôlée par le temps de mise en forme.



Figure III-9 : Billes de MOF UiO-66(Zr) conçues à l'aide d'un mélangeur/granuleur[21]

Grâce à cette technique, la structure cristalline du MOF reste intacte après la mise en forme.

En revanche, cette méthode entraîne une diminution par un facteur deux du volume poreux des billes de MOF ($0,34 \text{ g/cm}^3$) par rapport à la poudre ($0,56 \text{ g/cm}^3$).

Ainsi, il semblerait que l'introduction d'une quantité de 10 % en masse de liant soit trop importante pour conserver les propriétés d'adsorption du MOF. Cette quantité est donc à ajuster pour avoir le meilleur compromis entre qualité de la mise en forme et volume microporeux.

Les récents travaux de thèse de E. Alvarez se sont focalisés sur la mise en forme de trois types de MOF, à savoir, la Basolite® Z1200 (nom commercial du **ZIF-8(Zn)**), le **MIL-127(Fe)** et le **MIL-101(Fe)** utilisant le même principe que précédemment.[22]

La technique utilisée dans leurs travaux s'inspire de celle décrite dans le brevet de BASF, datant de 2014, décrivant la mise en forme de MOFs à base d'aluminium, zinc ou magnésium et d'acides di- ou tricarboxyliques par granulation humide.[23]

La méthode utilisée lors de cette thèse repose sur le même principe que celui décrit dans la partie « Utilisation d'un mélangeur » présente dans la bibliographie de mise en forme de zéolithe (paragraphe 1.1.1.4)) de ce chapitre. Des études sur la nature (alumine alpha,

Bentonite, silice, isopropoxyde de titane (IV) et isopropoxyde de zirconium (IV), hydroxyde d'aluminium) et la quantité (10, 20 et 30 % en masse) de liant introduit ont été réalisées. Les résultats montrent un volume microporeux des billes par rapport à la poudre inférieur d'une valeur correspondante à la quantité de liant introduit.

1.2.2) Méthodes d'élaboration de billes avec gabarit

Plusieurs techniques *in-situ* basées sur la synthèse de MOFs autour d'un gabarit en forme de billes sont référencées dans la littérature. Les paragraphes suivants décrivent deux d'entre elles.

1.2.2.1) Cristallisation directe de **MOF-5** sur billes en poly(diméthylsiloxane)

Manju *et al.* ont décrit une méthode pour la préparation de billes dites « core-shell » constituée d'un cœur en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) et d'une coquille en MOF de type **MOF-5** (IRMOF-1, à base de zinc et de téréphtalate).[24] Les microsphères (177-250 μm) sont préparées par cristallisation directe du MOF sur les billes thermiquement stables de PDMS après leur introduction dans le milieu de synthèse. Dans ce cas, les billes de PDMS jouent le rôle de germes pour la cristallisation directe, comme décrit dans une de leur précédente étude.[25] En pratique, les réactifs nécessaires à la synthèse du MOF sont introduits dans une suspension de billes de PDMS dans du *N,N*-diméthylformamide, puis mis sous agitation (600 tr/min) pendant 2,5 heures. Ceci a permis la cristallisation du MOF-5 à la surface des billes de PDMS comme en témoigne les clichés MEB et les analyses élémentaires des billes de PDMS avant (en haut) et après la cristallisation du **MOF-5** en surface (en bas) présents sur la **Figure III-10**.

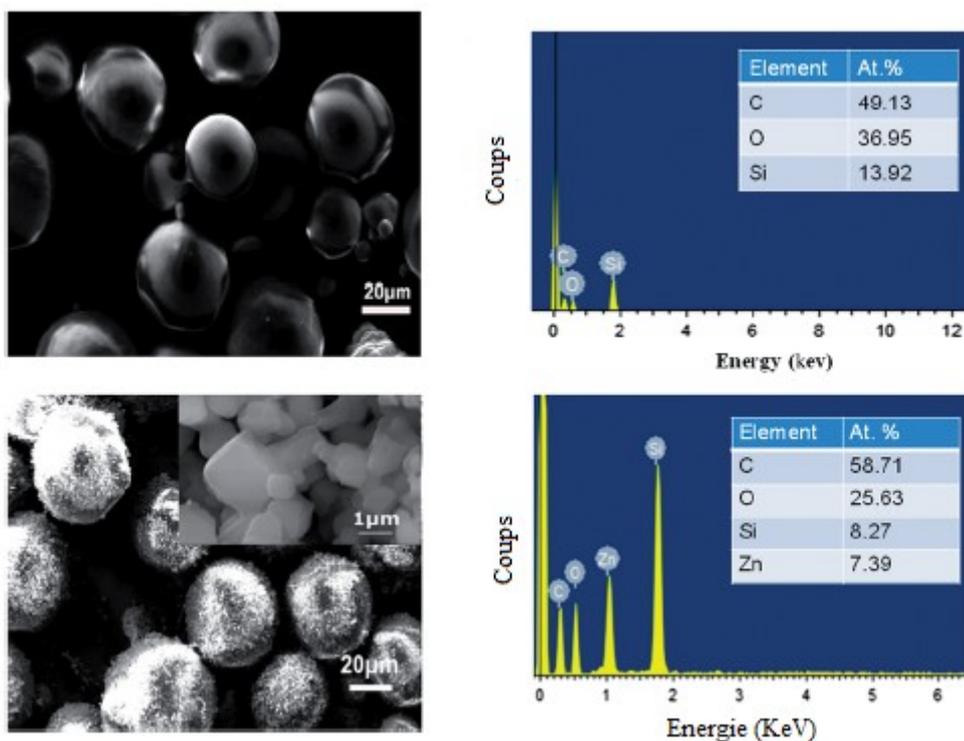


Figure III-10 : Clichés MEB (partie gauche) et analyses élémentaires (partie droite) des billes de PDMS avant (en haut) et après cristallisation du **MOF-5** en surface (en bas)[24]

1.2.2.2) Cristallisation directe de MOF **SIM-1** sur billes en alumine

Cette méthode, menée par Aguado *et al.*, a permis la formation de billes possédant un cœur en alumine (2 types : alpha (α) ou gamma (γ)) et une coquille en MOF de type **SIM-1**. [26]

Ce MOF à base d'imidazolate (de même topologie que **ZIF-8(Zn)**) a facilement été mis en forme autour ou dans des billes d'alumine (selon leur type) de tailles millimétriques. Ce MOF ne subit aucune modification de ses propriétés intrinsèques avec ce type de mise en forme.

Au niveau pratique, les billes d'alumine α et de alumine γ sont introduites dans le milieu de synthèse avant le traitement solvothermal (85 °C durant 48 heures).

Des différences ont été observées entre les billes préparées à partir d' α -alumine et celles élaborées à partir de γ -alumine. En ce qui concerne les premières, le MOF croît en une couche homogène à la surface des billes, avec la présence de seulement quelques cristaux au sein de la porosité du matériau inorganique. Dans le second cas, la répartition du MOF est inversée puisque la croissance du matériau hybride s'effectue préférentiellement à l'intérieur de la porosité des billes d'alumine. Les clichés MEB et les cartographies X des éléments Zn et Al montrant ces différences de comportement sont donnés sur la **Figure III-11**.

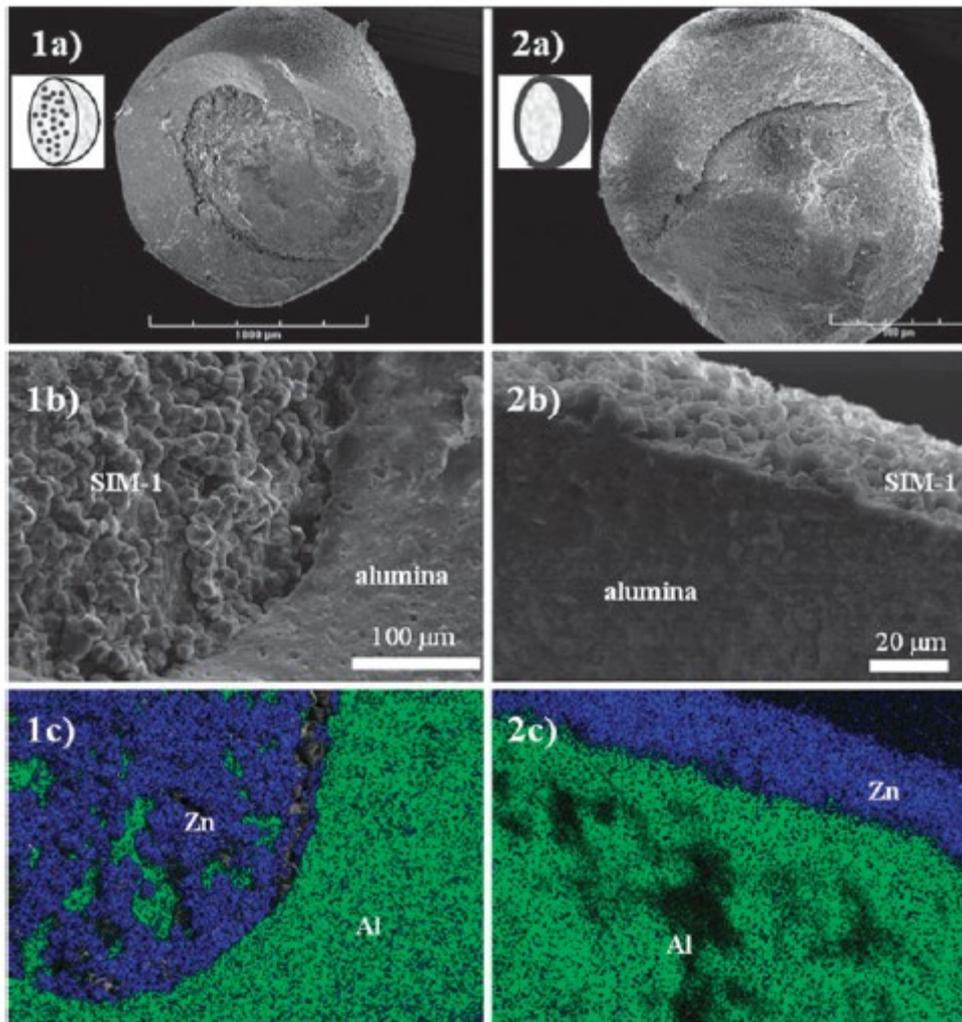


Figure III-11 : MOF **SIM-1** supporté sur des billes d'alumine γ (1) et α (2), (a) clichés MEB d'une bille, vue sur la section transversale, (b) clichés MEB, (c) cartographie X du noyau (1) ou de la surface (2) (bleu = Zn et vert = Al)[26]

Le **Tableau III-3** regroupe les principales méthodes d'élaboration de sphères (pleines et avec gabarits) de MOFs trouvées dans la littérature.

Tableau III-3 : Description des méthodes permettant d'obtenir des billes de MOF

Préparations et types de billes	Tailles des billes	Techniques utilisées	Informations complémentaires	Références
Préparation de billes de MOF UiO-66(Zr)	0,5-15 mm	Mélangeur/granuleur	Mise en forme post-synthèse : introduction de 10 % de liant (sucrose) → diminution d'un facteur 2 du volume microporeux avec la mise en forme	[21]
Préparation de billes de MOFs ZIF-8(Zn) , MIL-127(Fe) et MIL-101(Fe)	1-10 mm	Mélangeur adapté	Mise en forme post-synthèse : introduction de 10, 20 ou 30 % de liant (alumine et bentonite principalement) → diminution du volume microporeux correspondant à la quantité de liant introduite lors de la mise en forme	[22]
Préparation de billes de MOF à base d'aluminium et de fumarate	1-50 mm	Mélangeur Eirich® RV-02	Mise en forme post-synthèse : introduction de 20 % (Montmorillonite, bentonite ou Boehmite) ou 3 % (CECAR® : contient 80 % d'alumine) de liant → diminution du volume microporeux jusqu'à un facteur 1,6 par rapport aux billes sans liant	[23]
Préparation de billes de MOF-5	177-250 µm	Cœur de billes : PDMS, coquille de billes : MOF-5	Mise en forme <i>in-situ</i> : procédure directe de cristallisation du MOF sur des microsphères de PDMS *	[24]
Préparation de billes de MOF SIM-1	Ordre du millimètre	Cœur de billes : alumine (alpha ou gamma), coquille de billes : SIM-1	Mise en forme <i>in-situ</i> : procédure directe de cristallisation du MOF sur des microsphères d'alumine (alpha ou gamma)	[26]

* PDMS : PolyDiMéthylSiloxane

2) **Elaboration de billes zéolithiques à l'aide d'un mélangeur/malaxeur**

La méthode retenue pour la formation des billes zéolithiques est celle qui met en jeu l'emploi d'un mélangeur (décrites dans les paragraphes 1.1.1.4) et 1.2.1)). En effet, la simplicité d'utilisation, son faible coût et l'efficacité de cette méthode sont très satisfaisants. De plus, le mélangeur permet d'obtenir un large éventail de tailles de bille (de 0,1 mm à 5 mm) selon la vitesse de rotation du rotor ou le temps de mélange qui seront deux paramètres primordiaux à étudier.

2.1) **Zéolithes utilisées**

Afin de mettre en forme une poudre zéolithique avec le mélangeur/malaxeur utilisé (Eirich®), une quantité minimale de poudre doit être introduite (une centaine de grammes). Cette quantité étant élevée, seules les zéolithes commercialisées de type **FAU** et ***BEA** disponibles en grande quantité seront mises en forme, les autres matériaux adsorbants étant synthétisés en beaucoup plus faibles quantités. Par ailleurs, l'étude pour permettre la sélection des paramètres optimums pour l'élaboration des billes est réalisée avec la zéolithe de type **FAU** uniquement. En effet, cette dernière est mieux cristallisée et disponible en quantité plus importante que la zéolithe de type ***BEA**.

La zéolithe de type **FAU**, étant hydrophile, est placée au préalable dans un dessiccateur contenant une solution saturée de NaCl afin de garantir un taux d'humidité constant (75,3 % à 25 °C[27]). La quantité d'eau présente au sein de la porosité est ainsi connue et stable (26 % en masse, cf. analyse thermogravimétrique présentée dans le **chapitre II**). Les propriétés essentielles de cette zéolithe sont répertoriées dans le **Tableau II-6** du **chapitre II**.

2.2) **Liants mis en jeu**

Des liants (organiques et inorganiques) ont été sélectionnés afin d'assurer une cohésion entre les particules de zéolithes mais aussi afin d'améliorer la résistance mécanique des billes. Ce choix est motivé par le fait d'avoir à disposition deux profils de billes différents selon la température du milieu environnant.

Des billes sans liant ont également été conçues pour mettre en exergue l'apport de liants sur les propriétés mécaniques des billes.

Au total, quatre liants ont été sélectionnés et testés. Cette sélection a été réalisée en s'appuyant sur des travaux réalisés par G. Rioland, un doctorant de l'équipe travaillant sur la conception d'objets zéolithiques (pastilles, billes et peintures) pour la décontamination moléculaire en orbite.[28, 29] Ses travaux basés sur la conception de pastilles ont révélés des résultats intéressants concernant les liants présentés dans le **Tableau III-4** et utilisés pour notre étude.

Tableau III-4 : Liants mis en jeu dans la conception de billes zéolithiques. Tous ces liants sont sous forme de poudre, excepté la solution colloïdale de Ludox® HS 40

Liants	Formules chimiques
Liants organiques	
CarboxyMéthylCellulose (CMC)	$(C_6H_7O_5R_3)_n$ avec R=H ou CH_2CO_2H
MéthylCellulose (MC)	$(C_6H_7O_5R_3)_n$ avec R=H ou CH_3
Liants inorganiques	
Ludox® HS 40 (solution aqueuse de SiO_2 à 40 % en masse)	SiO_2
Métrasilicate de sodium	Na_2SiO_3

2.3) Essais préliminaires

2.3.1) Appareillage utilisé

La zéolithe de type FAU est mise en forme grâce à un mélangeur/malaxeur motorisé constitué d'une cuve en inox et d'un rotor. La cuve est horizontale et tourne dans le sens inverse de celui du rotor. Le rotor sélectionné est en forme d'étoile composée de six pales de cisaillement (cf. **Figure III-12**).

Cet équipement, commercialisé par l'entreprise Eirich®, est équipé d'un système de commandes dans lequel des paramètres peuvent être imposés tels que la vitesse et le sens de rotation de la cuve en inox. Une photographie du mélangeur/malaxeur est présentée sur la **Figure III-12**.

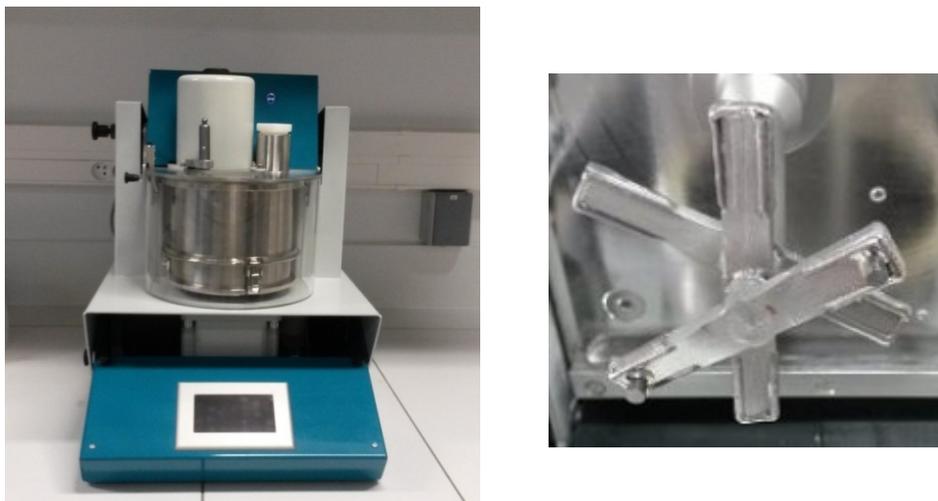


Figure III-12: Mélangeur/malaxeur Eirich® (à gauche) et rotor en forme d'étoile utilisé (à droite)

2.3.2) Cahier des charges

Pour rappel, les billes sont réalisées, *in fine*, pour des applications d'adsorption de composés chlorés en sortie d'usines d'incinération de déchets. Ces billes doivent présenter certaines propriétés pour répondre au mieux aux attentes et remplir leur rôle d'adsorbant. Ainsi, un cahier des charges a été établi pour déterminer les principales propriétés.

Les billes doivent, tout d'abord, être homogènes en forme et en taille pour permettre la meilleure fluidisation possible des fumées au sein des lits constitués par celles-ci. Dans le cadre de cette thèse, les billes sélectionnées sont celles dont le diamètre est compris entre 0,25 et 0,4 mm. Ce choix est justifié par le fait que les billes de petites tailles semblent présenter de meilleures propriétés d'adsorption d'après les résultats de thèse de L. Bonvalot.[1]

Les billes doivent également être suffisamment stables thermiquement et mécaniquement. Une stabilité thermique est effectivement nécessaire car les billes zéolithiques seront activées avant utilisation en adsorption afin d'éliminer au maximum les molécules présentes au sein de leur porosité réduisant leurs capacités d'adsorption. L'activation est réalisée à une température pouvant aller jusqu'à 350 °C (sous diazote), il faut donc que la mise en forme reste intacte jusqu'à cette température. En fonction de la nature du liant, cette température devra donc être optimisée. Les billes doivent également être stables mécaniquement. Elles doivent supporter leur transport jusqu'au site d'adsorption, leur manipulation et mise en place dans le dispositif, leur poids lorsqu'elles seront sous forme de lit multicouches et le flux de gaz les traversant sans se détruire ou s'effriter ou s'effondrer.

Pour finir, elles doivent, bien entendu, remplir leur rôle d'adsorbants moléculaires et ainsi conserver au maximum les capacités d'adsorption du matériau les constituant.

2.3.3) Paramètres de mise en forme

Différents essais préliminaires ont été effectués avant de réaliser une étude complète et ainsi simplifier les essais d'élaboration de billes zéolithiques.

En effet, différents paramètres ont été déterminés afin d'obtenir les billes présentant les meilleures propriétés mécaniques et texturales. Ces derniers ainsi que les effets constatés sur les billes sont regroupés dans le **Tableau III-5**.

Tableau III-5: Paramètres et effets constatés sur la mise en forme

Paramètres	Effets constatés lors des premiers essais
Formulation	
Quantité de zéolithe introduite	Influence sur la morphologie des billes
Quantité de liant introduite	
Type de liant introduit	
Conditions de mise en forme	
Vitesse de rotation du rotor : de 300 tr / min à 5000 tr / min	Influence sur la taille (homogénéité et diamètre) des billes
Vitesse de rotation de la cuve : niveau I (vitesse de rotation la plus faible) ou niveau II (vitesse de rotation la plus élevée), niveau II sélectionné	
Sens de rotation de la cuve par rapport à celui du rotor (même sens ou sens inverse), sens inverse sélectionné	
Durée durant laquelle la rotation du rotor à une certaine vitesse est maintenue : de 5 à 15 minutes	
Type de rotor (3 types sont disponibles) : rotor en forme d'étoile à six pales sélectionné (cf. Figure III-12)	

Suite à ces essais préliminaires, une étude complète sur la zéolithe de type **FAU** a été réalisée. Les différents paramètres étudiés accompagnés de leurs valeurs sont regroupés dans le **Tableau III-6**.

Tableau III-6 : Paramètres étudiés lors de l'élaboration de billes zéolithiques de type **FAU** avec les valeurs correspondantes

Paramètres	Valeurs étudiées
Vitesse de rotation du rotor (tr / min)	300 / 1000 / 1500 / 3000
Durée de mélange (min)	5 / 10 / 15
Quantité de liant (% en masse par rapport au mélange sec « zéolithe-liant »)	5 / 10 / 15
Diamètres des billes sélectionnés après tamisage (Avec \emptyset , le diamètre des billes)	0,25 mm < \emptyset < 0,4 mm 0,5 mm < \emptyset < 0,8 mm 1mm < \emptyset < 2 mm \emptyset > 2 mm

2.3.4) Détermination des conditions optimales de mise en forme

L'influence de la nature des liants, répertoriés dans le **Tableau III-4**, a été étudiée. La démarche était la suivante : tout d'abord, une quantité de liant de 5 % en masse et de la poudre zéolithique de type **FAU** ont été introduites dans la cuve. Les pourcentages en masse des composés introduits sont donnés par rapport au mélange sec. Dans un deuxième temps, la quantité d'eau nécessaire à l'élaboration des billes est ajoutée. En effet, l'eau peut d'une part solubiliser le liant et améliorer sa diffusion dans le mélange mais peut également engendrer d'éventuelles interactions avec celui-ci et la zéolithe conduisant ainsi à une meilleure tenue mécanique. La quantité d'eau doit être parfaitement maîtrisée (cf. **Tableau III-7**). En effet, si celle-ci s'avère trop importante (ou trop faible), le mélange sera une suspension de zéolithe (ou une poudre seulement humidifiée) ce qui ne conduit pas à l'obtention de billes. Les billes sont enfin séchées à 70 °C pendant 24 heures.

Une fois les quantités d'eau définies pour chaque liant, les influences de la vitesse du rotor et de la durée de mélange ont été étudiées. Pour éviter toute redondance, seul l'exemple de la CMC présente à 5 % en masse sera détaillé dans ce qui suit.

La **Figure III-13** présente l'influence de la vitesse du rotor sur le diamètre des billes obtenues. Pour simplification des figures, les plus petits diamètres de billes sont regroupés dans une seule catégorie : $0,1 < \varnothing < 1$ mm. La durée de mélange est fixée à 5 minutes. Une tendance nette se dégage : plus la vitesse du rotor est élevée, plus le diamètre des billes est faible. En effet, à une vitesse de 3000 tr/min, 90 % en masse du mélange est constitué de billes dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 mm. Ces premiers résultats nous permettent donc d'ajuster la vitesse du rotor en fonction du diamètre souhaité.

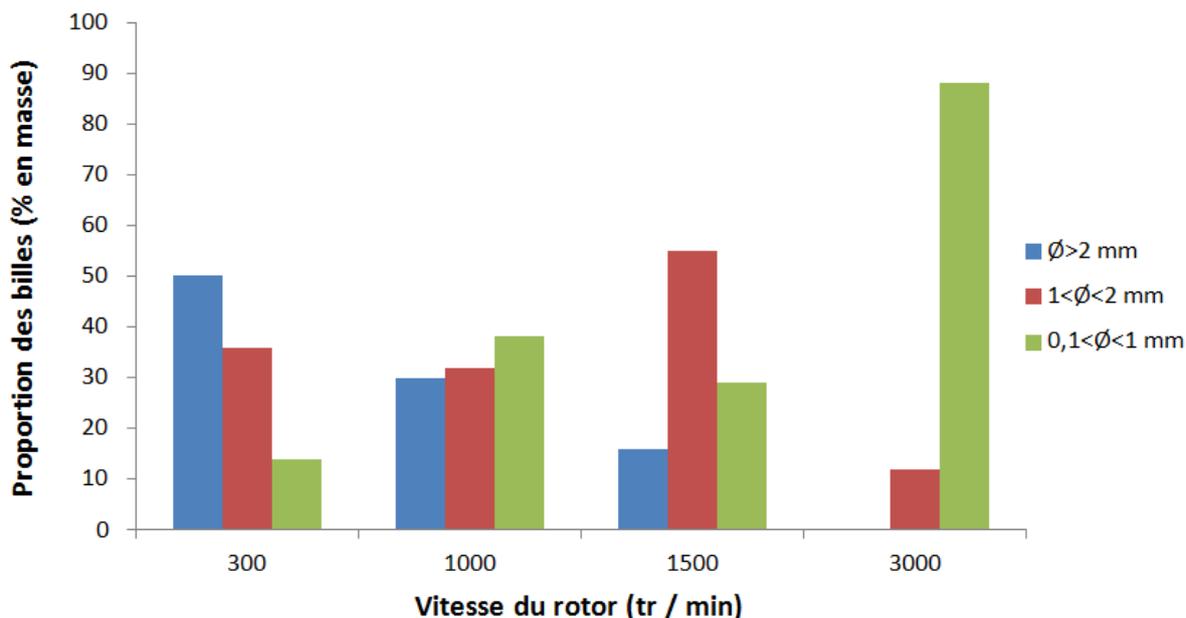


Figure III-13 : Influence de la vitesse du rotor sur le diamètre des billes obtenues : répartition en pourcentage massique selon la vitesse du rotor. Les billes zéolithiques comprennent 5 % en masse de CMC. La durée de mélange est de 5 minutes

Ensuite, l'étude de l'influence de la durée de mélange sur le diamètre des billes obtenues a été effectuée (cf. **Figure III-14**). La vitesse du rotor est fixée à 300 tr/min et les autres paramètres (quantités d'eau et de liant) sont les mêmes que précédemment. Une tendance se dégage : plus la durée de mélange est importante, plus le diamètre des billes est faible. En effet, la proportion de billes de diamètre compris entre 0,1 et 1 mm est de 15 % lorsque la durée de mélange est de 5 minutes alors qu'elle est de 25 % lorsque celle-ci est de 15 minutes. Cependant, la durée de mélange n'a pas d'influence pour les billes dont le diamètre est compris entre 1 et 2 mm. Ces résultats nous permettent également d'ajuster la durée de mélange en fonction du diamètre de bille souhaité et de la quantité désirée.

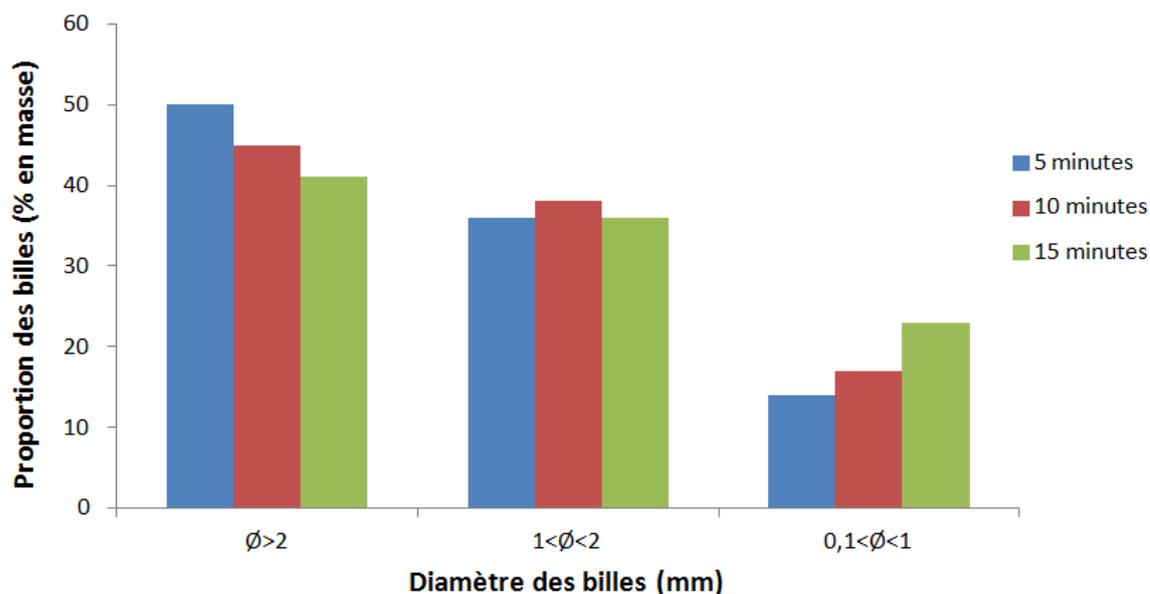


Figure III-14 : Influence de la durée de mélange sur le diamètre des billes obtenues : répartition en pourcentage selon le diamètre. Les billes zéolithiques comprennent 5 % en masse de CMC. La vitesse du rotor est fixée à 300 tr/min

Pour l'ensemble des liants utilisés (cf. **Tableau III-4**), les billes obtenues étaient pour la plupart visuellement sphériques, même si certaines avaient un aspect granuleux notamment dans le cas du Ludox® HS 40. Ce liant n'a donc pas été retenu contrairement au Na_2SiO_3 qui conduisait à des billes à première vue satisfaisantes. Pour les liants organiques (MC et CMC), aucune différence visuelle n'a été observée avec ces deux liants. Cependant, le prix de la CMC étant bien inférieur à celui de la MC (80 euros/kg contre 400 euros/kg), le liant CMC a été privilégié.

Le **Tableau III-7** répertorie les paramètres optimaux d'élaboration de billes permettant d'obtenir des billes de diamètre compris entre 0,25 et 0,4 mm en grande quantité (60 %). Les quantités de zéolithe et de liant sont respectivement de 95 et de 5 g, et la quantité d'eau pour la préparation de ces billes est proche de 80 g pour l'ensemble des liants.

Tableau III-7 : Paramètres d'élaboration de billes zéolithiques ($0,25 < \varnothing_{\text{billes}} < 0,4$ mm) contenant 5 g de liant et 95 g de zéolithe déshydratée

	Billes « FAU-MC » (a)	Billes « FAU-CMC » (b)	Billes « FAU- Ludox® HS 40 »	Billes « FAU- Na ₂ SiO ₃ »
Vitesses du rotor (tr/min)	3000	3000	3000	3000
Durées de mélange (min)	5	5	5	5
Quantités d'eau ajoutées (g)	80	80	77	85

(a) MC : Méthylcellulose

(b) CMC : Carboxyméthylcellulose

2.3.5) Stabilité thermique des liants sélectionnés

L'adsorption de composés sur les matériaux adsorbants nécessite d'activer au mieux ces derniers (c'est-à-dire de libérer la porosité par traitement thermique). Les liants doivent donc être stables thermiquement, en particulier la CMC qui est un composé organique. Ceci n'est pas un problème pour le Na₂SiO₃ qui est un liant inorganique. Les activations étant réalisées sous flux de diazote, une analyse thermogravimétrique sous diazote a permis de définir la température limite pour éviter toute dégradation de la CMC (cf. **Figure III-15** (courbe rose)). L'analyse thermogravimétrique a également été réalisée sous air à titre comparatif (cf. **Figure III-15** (courbe violette)) car les adsorptions à partir des fumées d'incinération sont réalisées en présence d'oxygène.

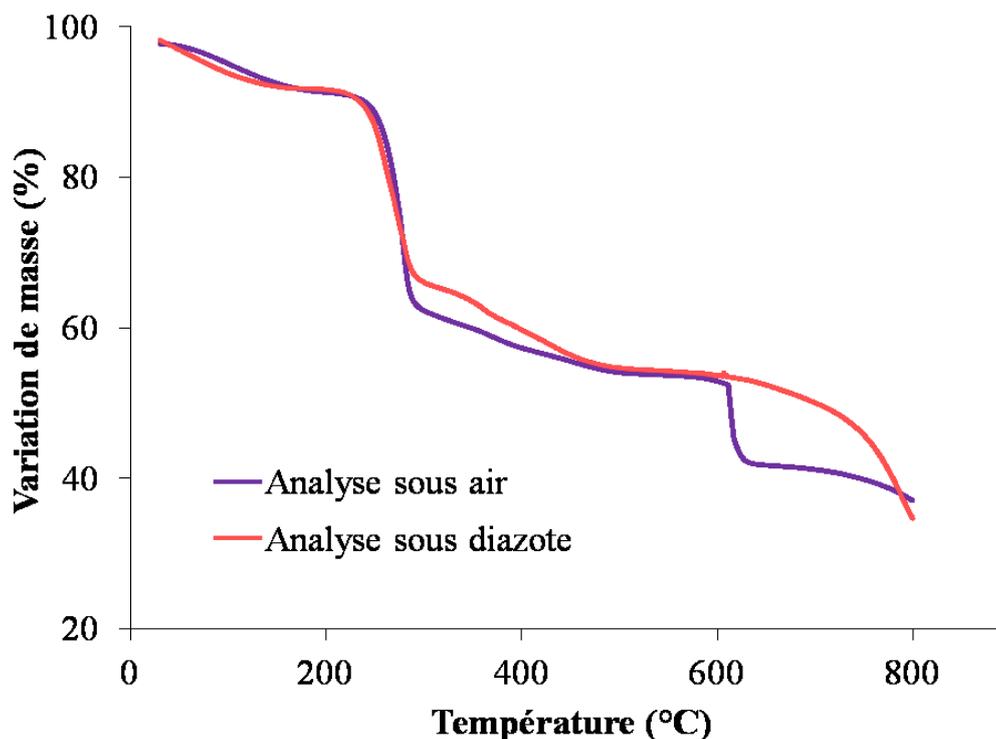


Figure III-15 : Thermogrammes de la CMC sous flux d'air et flux de diazote

Ces thermogrammes montrent que la CMC est stable sous diazote et sous air jusqu'à une température de 240 °C. La dégradation de la CMC se produit en deux étapes. La première entre 240 et 590 °C (perte de 40 % en masse environ pour les deux atmosphères) semble légèrement plus lente sous diazote que sous air, et la seconde entre 590 et 800 °C (perte de 15 % en masse environ pour les deux atmosphères) est déplacée à une température plus importante sous diazote que sous air. Ceci peut être probablement expliqué par la présence de dioxygène engendrant une oxydation et donc une dégradation plus rapide du composé lorsqu'il est chauffé sous air.

Les billes zéolithiques préparées avec la CMC ne pourront donc pas être activées avec une température supérieure à 200 °C.

2.3.6) Hypothèses sur le mode d'action des liants sélectionnés

Au cours de ses travaux, G. Rioland a réalisé des pastilles en utilisant des liants de type MC et Na_2SiO_3 . [29] Les conformations et les résultats de mise en forme entre la MC et la CMC étant très proches, le mode de fonctionnement de la MC proposé ci-dessous et décrit par G. Rioland est proche et peut être apparenté à la CMC. Le mode d'action de Na_2SiO_3 est quant à lui simplement repris.

Tout d'abord, la MC peut présenter plusieurs structures. En effet, le degré de substitution (DS) de ce composé est défini comme le nombre de groupements hydroxyyles par

molécule de glucose. Le « DS » maximal théorique est de 3. La **Figure III-16** regroupe les représentations de la MC avec un DS=1 ainsi que celle de Na_2SiO_3 .

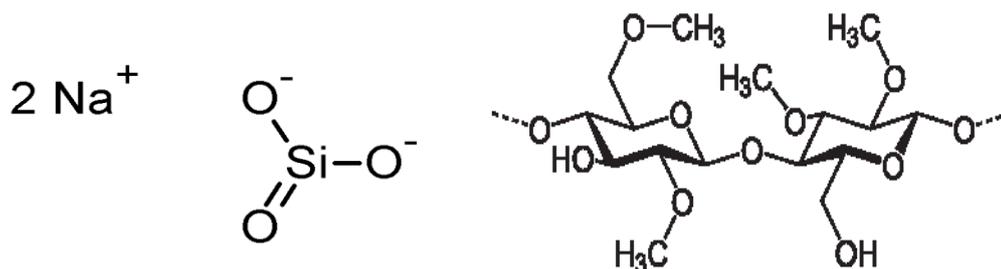


Figure III-16 : Représentations du Na_2SiO_3 (à gauche) et de la MC dans le cas d'un degré de substitution égal à 1 (à droite)

La MC est un polymère qui possède une température critique inférieure de solubilité (ou LCST pour « Low Critical Solution Temperature ») comprise entre 40 °C et 50 °C dépendant du « DS ». En dessous de cette température, elle est soluble dans l'eau mais au-delà, elle ne l'est plus.

La MC se présente sous forme de fibres. Lorsqu'elle est mélangée à l'eau, elle forme un hydrogel semblable à une colle (cf. **Figure III-17**).

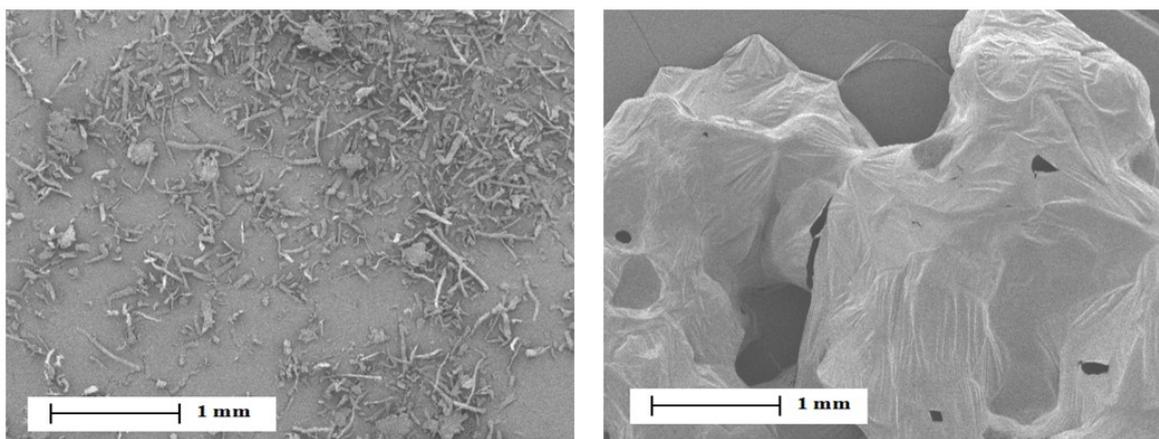


Figure III-17 : Clichés de microscopie électronique à balayage des fibres de MC (à gauche) et du gel « MC-eau » (à droite)

Ce gel est la conséquence de la réticulation de la MC à travers des liaisons chimiques ou physiques qui permet au polymère de piéger un grand volume d'eau. Cet hydrogel est formé par des liaisons ioniques, hydrogènes ou des interactions hydrophobes. Dans ce cas, la formation du gel « MC-eau » est due à des interactions hydrophobes intermoléculaires entre les groupements méthoxyles des chaînes du polymère. A température ambiante, les molécules d'eau entourent les groupements hydrophobes jouant ainsi sur la solubilité de la MC. Lorsque la température augmente, ces structures sont modifiées ce qui entraîne la formation d'agrégats hydrophobes.[30]

Lorsque ce gel est mélangé à la poudre zéolithique (ici de type FAU) sans compactage (5 % en masse de MC par rapport au mélange « zéolithe-liant »), les cristaux de zéolithe se lient à celui-ci (cf. **Figure III-18**). Tous les cristaux sont incorporés dans le gel ; aucun d'entre eux ne subsiste en dehors de ce dernier. Ce gel assurera la tenue mécanique des objets mis en forme.

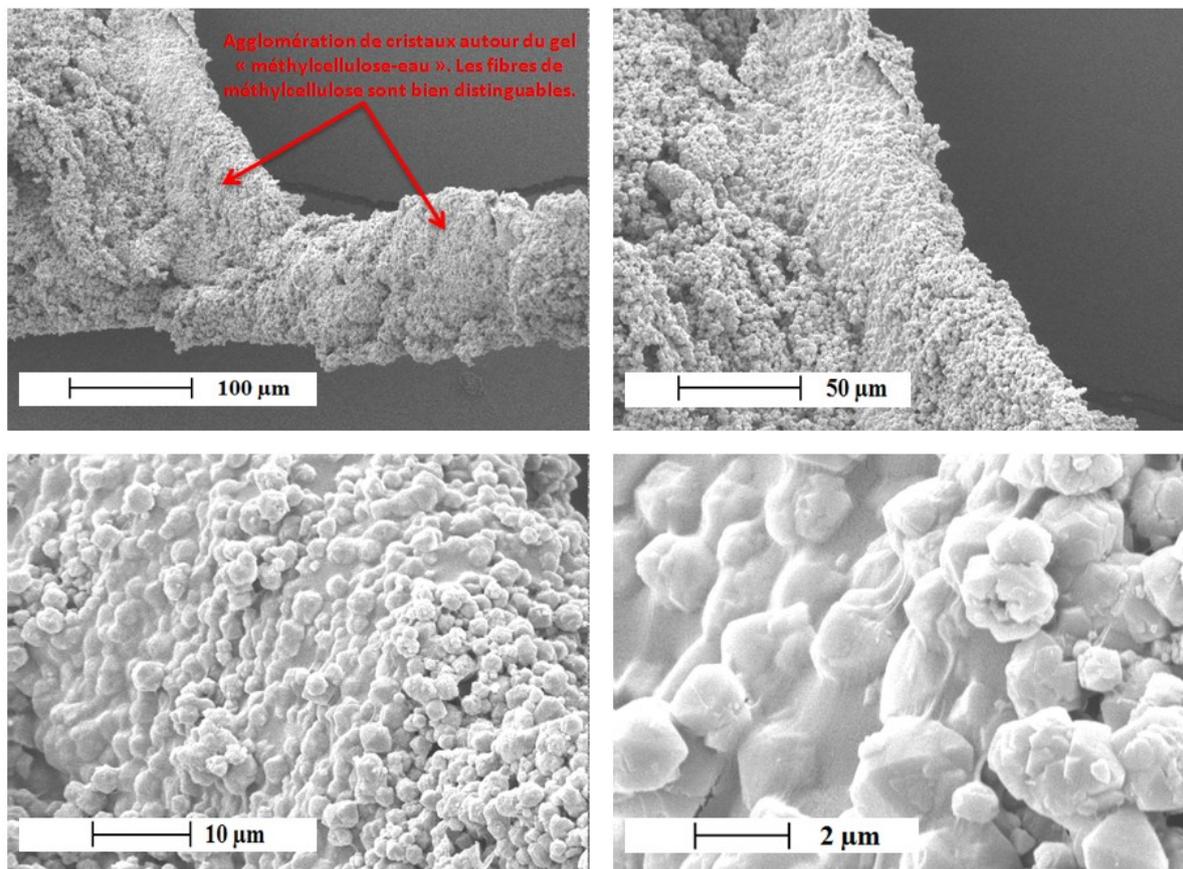


Figure III-18 : Clichés de microscopie électronique à balayage du mélange « zéolithe de type FAU-eau-MC » (5 % en masse de MC par rapport au mélange « zéolithe-liant »)

Initialement, l'hypothèse était que des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de la MC et les groupements silanols de la zéolithe étaient responsables de la tenue mécanique des objets mis en forme. Mais des analyses en spectrométrie infrarouge (non reportées dans ce manuscrit) réalisées par G. Rioland ne l'ont pas démontré.[29] Cependant, certains travaux font état de la présence de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de la cellulose (et non de la MC) et les groupements silanols de la zéolithe, mais les résultats obtenus incitent à la prudence.[24, 25] En effet, les auteurs affirment que le déplacement de la large bande $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ (soit de 3347 cm^{-1} à 3336 cm^{-1}), caractéristique du groupement hydroxyle de la cellulose, vers de plus bas nombres d'ondes est dû à la

présence de liaisons hydrogène. La résolution de leur appareillage étant de 4 cm^{-1} , leur conclusion semble légèrement biaisée.

D'autre part, les différentes observations précédentes sont en adéquation avec des études qui ont été menées sur les interactions et les mécanismes de consolidation entre la silice (que l'on apparente ici à une zéolithe) et Na_2SiO_3 (cf. **Figure III-19**).[33] Dans ces travaux, les auteurs décrivent deux mécanismes de consolidation (en présence d'eau) :

- ✓ Le premier, qui a lieu à une température inférieure ou égale à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, correspond à la formation de verre de silice qui assure la cohésion entre les grains de silice. Dans cette gamme de température, deux réactions vont être en compétition : la formation d'un gel de silice progressivement transformé en verre de silice et un phénomène de dissolution-précipitation (décrit ci-dessous) des espèces silicate. Na_2SiO_3 joue le rôle de « colle », liant les grains de silice et le liant entre eux. Cette température est la même que celle utilisée lors du séchage des billes élaborées. Ce mécanisme serait donc celui qui prédominerait dans leur consolidation. Les clichés « MEB » accèdent ce mécanisme.
- ✓ Le second cas de figure est activé lorsque la température augmente à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ engendrant un phénomène de dissolution-précipitation des espèces silicate. Cela conduit à la formation d'ions hydroxyles qui vont attaquer les liaisons Si-O-Si de la silice. Des groupes Si-OH vont alors se former à la surface de la silice et des groupements anioniques Si-O⁻ vont être en solution. La concentration de ces espèces anioniques va augmenter ce qui va conduire à la précipitation de silice amorphe entre les grains de silice assurant ainsi leur cohésion.

Le pH de la solution de Na_2SiO_3 , égal à 13, pourrait provoquer la dissolution partielle de la zéolithe engendrant une amorphisation partielle ou totale de la structure zéolithique. La diffraction de rayons X et les tests d'adsorption/désorption du diazote permettront de confirmer ou non cette hypothèse dans le paragraphe 2.6) de ce chapitre.

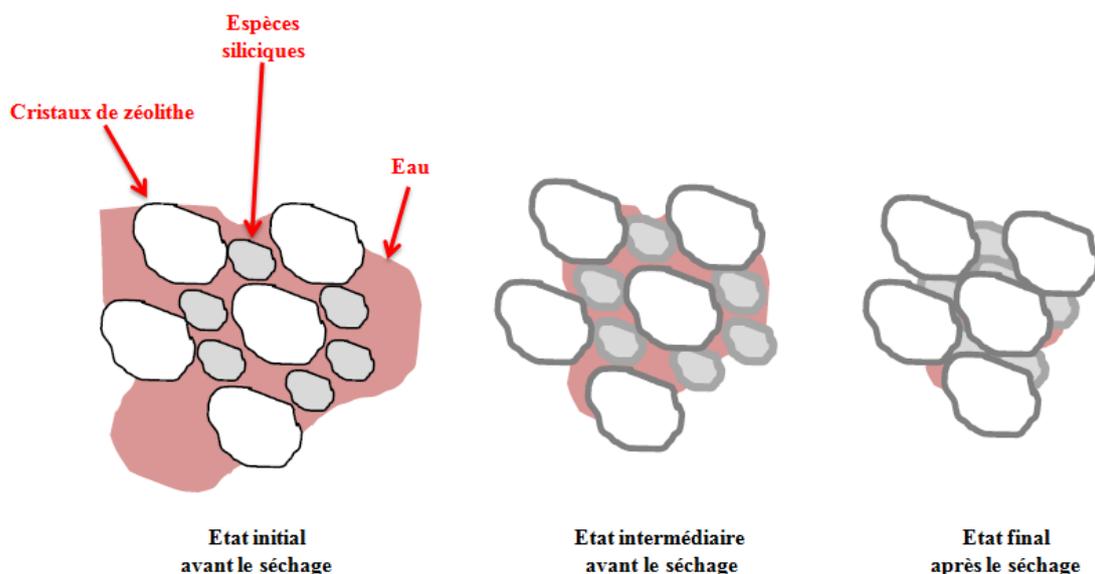


Figure III-19 : Etapes de séchage d'un mélange « zéolithe-eau- Na_2SiO_3 » adaptées des travaux sur les particules de silice de la référence[33]

2.3.7) Conclusions des essais préliminaires

Pour conclure, deux liants ont permis d'obtenir des billes à première vue intéressantes : la CMC et le Na_2SiO_3 . Ils ont ainsi été sélectionnés pour les études suivantes et ainsi utilisés pour la synthèse des billes de diamètre compris entre 0,25 et 0,4 mm.

2.4) Description du protocole optimal

Le protocole optimal, qui sera utilisé pour toutes les billes conçues dans les différentes études, est décrit ci-dessous :

- Etape 1 : Introduction des composants

Les poudres (liant et zéolithe) sont ajoutées dans la cuve et mélangées sommairement à la spatule. Environ 80 % de la quantité d'eau définie est introduite.

- Etape 2 : Mélange dans le mélangeur/malaxeur

La formulation est mélangée à une vitesse donnée. La cuve tourne dans le sens inverse du rotor. Le reste d'eau est introduit goutte à goutte et le mélange se poursuit pendant la durée définie (une fois toute l'eau introduite).

- Etape 3 : Tamisage

Après mélange, les billes obtenues sont tamisées afin de les répartir suivant leur taille. Ces dernières sont ensuite séchées à 70 °C pendant 24 heures.

2.5) Publication

L'étude des propriétés mécaniques et texturales des billes zéolithiques sont détaillées dans la publication présentée ci-après et parue dans le journal *RSC Advances*.

Cette publication a été réalisée en collaboration avec G. Rioland.[29] C'est pour cela que l'adsorption du *n*-hexane a été étudiée dans la publication, cette molécule étant utilisée comme molécule sonde de COV présents dans les satellites. Pour cette application uniquement, le diamètre des billes est compris entre 1 et 2 mm (1/2 mm). Pour l'application visée dans cette thèse, le diamètre des billes est toujours compris entre 0,25 et 0,4 mm (0,25/0,4 mm).

Dans la première partie de la publication, les propriétés mécaniques des billes conçues avec la CMC et le Na_2SiO_3 sont exposées. Les billes ont été préparées selon le protocole suivant : l'eau, le liant et la zéolithe ont été mélangés à une vitesse de 1500 tr/min ou 1000 tr/min pendant 5 minutes lorsque le liant était la CMC ou le Na_2SiO_3 . Les billes obtenues ont ensuite été séchées à 70 °C pendant 24 heures.

Les résultats des tests de résistance mécaniques (cf. principe de la technique et appareillage utilisé en **Annexe 2**) montrent que les contraintes de compression à la rupture augmentent lorsque la quantité de liant varie de 5 à 15 % en masse. Par exemple, pour les billes « FAU-CMC 1/2 mm », elles sont de 0,4 et 1,4 MPa lorsque la quantité de CMC introduite est de 5 et 15 % en masse, respectivement (cf. **Tableau III-8**). Les billes de taille 0,25/0,4 mm n'ont pas pu être caractérisées mécaniquement car celles-ci sont trop petites rendant très difficile la mesure de la contrainte de compression à la rupture. C'est pourquoi les tests mécaniques ont été réalisés seulement sur les billes de taille 1/2 mm.

Tableau III-8 : Contrainte de compression à la rupture des billes de diamètre compris entre 1 et 2 mm et comprenant un des deux liants (CMC ou Na₂SiO₃) en différentes quantités (0, 5, 10 et 15 % en masse par rapport au mélange « zéolithe-liant »)

Quantité de liant (% en masse)	0	5 ± 0,5 (a)	10 ± 0,5 (a)	15 ± 0,5 (a)
Contrainte de compression à la rupture des billes « FAU-CMC » 1 2 mm (MPa) (b)	0,1 ± 0,01	0,4 ± 0,1 (c)	1,0 ± 0,1 (c)	1,4 ± 0,15 (c)
Contrainte de compression à la rupture des billes « FAU-Na₂SiO₃ 1/2 mm (MPa) (b)	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,1 (c)	1,2 ± 0,1 (c)	1,7 ± 0,2 (c)

(a) L'écart-type est déterminé expérimentalement.

(b) Trois échantillons de billes au minimum ont été testés mécaniquement.

(c) L'écart-type est calculé selon les trois valeurs ou plus des contraintes de compression à la rupture obtenues après les tests mécaniques.

Dans la deuxième partie de la publication, les propriétés d'adsorption des billes « zéolithe de type FAU-liant » avec différentes quantités de liant (5, 10 et 15 % en masse) ont été étudiées. A partir de 10 % en masse, la porosité est partiellement obstruée par la présence de liant. A hauteur de 15 % en masse de liant, le volume microporeux réel (abstraction faite du liant) déterminé par adsorption et désorption du diazote à 77 K lorsque le Na₂SiO₃ (ou la CMC) est utilisé est de 0,20 cm³/g contre 0,30 cm³/g pour la poudre zéolithique (cf. **Tableaux III-9** et **III-10**).

Tableau III-9: Propriétés texturales des billes zéolithiques « FAU » et « FAU-CMC » avec 0, 5, 10 et 15 % en masse de CMC. Les billes ont été activées à 150 °C sous vide pendant 15 heures

Paramètres	Zéolithe de type FAU (Si/Al = 1,2)	Billes FAU 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-CMC 5 % en masse » 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-CMC 5 % en masse » 1/2 mm	Billes « FAU-CMC 10 % en masse » 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-CMC 15 % en masse » 0,25/0,4 mm
Surfaces spécifiques (m ² /g)	800	800	770	730	600	480
Volumes microporeux réels (cm ³ /g) *	0,30	0,30	0,29	0,28	0,27	0,20

* : exprimés par gramme de zéolithe (c'est-à-dire sans liant).

Tableau III-10 : Propriétés texturales des billes zéolithiques « FAU » et « FAU-Na₂SiO₃ » avec 0, 5, 10 et 15 % en masse de Na₂SiO₃. Les billes ont été activées à 150 °C sous vide pendant 15 heures

Paramètres	Zéolithe de type FAU (Si/Al = 1,2)	Billes FAU 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-Na ₂ SiO ₃ 5 % en masse » 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-Na ₂ SiO ₃ 5 % en masse » 1/2 mm	Billes « FAU-Na ₂ SiO ₃ 10 % en masse » 0,25/0,4 mm	Billes « FAU-Na ₂ SiO ₃ 15 % en masse » 0,25/0,4 mm
Surfaces spécifiques (m ² /g)	800	800	770	700	500	450
Volumes microporeux réels (cm ³ /g) *	0,30	0,30	0,29	0,27	0,21	0,19

* : exprimés par gramme de zéolithe (c'est-à-dire sans liant).

Le résumé concernant l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est présent dans la partie 3.2.3) du chapitre IV.

Publication parue dans le journal *RSC Advances* (Royal Society of Chemistry)

Elaboration of FAU-type zeolite beads with good mechanical performances for molecular decontamination

Guillaume Rioland, Laetitia Bullot, T. Jean Daou, Angélique Simon-Masseron, Gérald Chaplais, Delphine Faye, Emmanuel Fiani, Joël Patarin

RSC Adv. **6** (2016) 2470-2478

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 2470

Elaboration of FAU-type zeolite beads with good mechanical performances for molecular decontamination

G. Rioland,^a L. Bullo, ^{ab} T. J. Daou, ^{*a} A. Simon-Masseron,^a G. Chaplais,^a D. Faye,^c E. Fiani^b and J. Patarin^a

FAU-type zeolite beads were formed through an shearer/mixer using organic binder (carboxymethylcellulose (CMC)) or inorganic binder (anhydrous sodium metasilicate (Na₂SiO₃)). Mechanical and adsorption properties of these beads represent necessary characteristics for applications in molecular decontamination. The amount of binder and the size of beads were investigated to determine the optimum conditions to elaborate mechanically stable beads with high adsorption capacities. The size of beads varies from 0.25 mm to 2 mm and the amount of binder was tuned from 5 to 15 wt% of the total bead weight. Nitrogen adsorption-desorption measurements reveal no loss of micropore volume when 5 wt% of binder is used. Adsorption of pollutants were successfully carried out using *n*-hexane and 1,2-dichlorobenzene as probe molecules. Indeed, FAU-type zeolite adsorbs 26 molecules of *n*-hexane and 29 molecules of 1,2-dichlorobenzene per unit-cell, whereas the beads prepared with 5 wt% of CMC or Na₂SiO₃ adsorb about 24 molecules of *n*-hexane and 25 molecules of 1,2-dichlorobenzene per unit-cell, respectively. The mechanical performances are improved with the addition of only 5 wt% of binder in the mixture. Uniaxial compression tests show that the ultimate compressive strength was multiplied by 4 or 7 when only 5 wt% of CMC or sodium silicate are respectively involved for the conception of 1–2 mm zeolite beads.

Received 4th November 2015
Accepted 20th December 2015

DOI: 10.1039/c5ra23258a

www.rsc.org/advances

Introduction

Nowadays, molecular contamination is a common issue highly published. This problem concerns a large number of industries. In order to reduce or eradicate pollution, different techniques are possible such as condensation,¹ catalytic oxidation,^{2,3} membrane separation³ and adsorption.^{4–8} The latter is generally preferred due to its good cost-effectiveness and ease of use. Adsorbent materials such as zeolites have been successfully used to solve the contamination problem, especially in the space and environmental industries.^{4–6,9–16}

Zeolites are aluminosilicate materials made from AlO₄ and SiO₄ tetrahedra sharing their oxygen vertices. Thanks to their high thermal stability coupled with an intrinsic Brønsted acidity, their interesting sorption and catalytic properties are now well-known.¹⁷ Different zeolitic structures have been discovered

during the last centuries, but only a few of them are really studied and have found industrial applications.^{18–21}

The FAU-type structure is one of the most used in the industries described above. It displays a 3D porosity with pore opening of 7.4 Å.

One of the applications targeted in this work concerns the molecular decontamination in space field. Indeed, satellites in orbital position can be damaged by the deposition of molecules emanating from cables, glues or paints on the surface of on-boarded equipments. Thanks to their great adsorption capacities and their ability to adsorb the pollutants, zeolites represent the ideal molecular adsorbents candidates.⁹ The French Space Agency (CNES) has already successfully used them.^{6,10–13}

The other targeted application is the analysis of waste incineration plant emissions in air. Indeed, these smoke emissions contain very toxic molecules, in particularly polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), usually known as “dioxins”. Zeolites have also been studied as adsorbents of dioxins and have shown high adsorption capacities of these molecules, which is required for the continuous and on-line measurements of waste incineration emissions.^{4,5,14–16}

The synthesis of zeolites generally leads to crystalline powders. For more convenience, the shaping of zeolites is necessary in most applications (transport, handling...). In the case of the two applications mentioned above, it is mainly to

^aUniversité de Strasbourg (UdS), Université de Haute Alsace (UHA), Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France. E-mail: jean.daou@uha.fr; Fax: +33 3 89 33 68 85; Tel: +33 3 89 33 67 39

^bFrench Agency for Environment and Energy Management (ADEME), 20 avenue du Grésillé, BP 90406, 49004 Angers Cedex 01, France

^cService Laboratoires & Expertise, Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France

avoid particulate contamination in satellites, and to prevent an excessive pressure loss and a possible clogging of columns used for the dioxin measurement process in waste incineration plant output. On the other hand, it is necessary to introduce additives to improve the mechanical performances of shaped objects. In the literature, large amounts of binders, such as clays,^{22,23} silica based compounds^{24,25} or alumina²⁶ are used to improve the cohesion of the crystals and thus the mechanical resistance of the shaped objects. However, the excess of binder may generate some drawbacks such as the blocking of micropores and active sites or the incorporation of other atoms in the zeolitic framework by diffusion.^{22,26} Consequently, it is important to prepare beads with high mechanical resistance but with a minimal amount of binder to avoid the decrease of the adsorption capacities.

Zeolite beads have already been prepared with the use of silica precursor^{27,28} or ion-exchanger resin,^{29,30} a method called polymerization-induced colloid aggregation,^{31–33} by pseudomorphism³⁴ or with a shearer/mixer.³⁵

In this work, a shearer/mixer is also used to prepare FAU-type zeolite beads since it requires no specific preparation. It is easy to use and it enables a more important amount to be obtained compared to the above mentioned methods. Moreover, the final dimensions of beads can be tuned with this procedure. In order to improve the mechanical resistance of beads, two binders have been studied in this work, *i.e.*, carboxymethylcellulose (CMC) and sodium metasilicate (Na_2SiO_3), which are used in pharmaceutical industry,³⁶ and in the conception of bone cements,³⁷ respectively.

This article deals with the elaboration of zeolitic beads and their characteristics mainly the mechanical resistance and pollutant sorption capacities. The influence of the amount of binder and the size of beads on their properties will be also studied.

In this work, *n*-hexane is used to simulate pollutants potentially present in satellites. This probe molecule is often chosen for the studies of pollutant sorptions.^{10,38} As regards the second application objective, which concerns the analyses of dioxins emissions, 1,2-dichlorobenzene is used to mimic 2,3-dichlorodibenzo-*p*-dioxin and more largely the dioxins. Indeed, polychlorobenzene are often referenced as dioxin models in order to investigate sorption or catalysis characteristics^{39–43} due to their similar chemical composition but lower toxicity.

Experimental section

Materials

FAU 13X powder with a crystal size of 3–5 μm and a Si/Al molar ratio of 1.1 was purchased from Sigma-Aldrich. Carboxymethylcellulose (CMC) and anhydrous sodium metasilicate (Na_2SiO_3) were provided by Acros Organics and Fluka Chemicals, respectively. These solids were used as received.

1,2-Dichlorobenzene (anhydrous, 99%) was purchased from Sigma-Aldrich. *n*-Hexane (with less than 0.01% of water, 95%) was purchased from VWR, Prolabo. Both probe molecules were used as received.

Characterization techniques

A PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and $\theta - 2\theta$ mounting (Bragg–Brentano geometry) was used to record XRD powder patterns. The latter were registered in 2θ range from 3 to 50 with a scanning step of 0.017° in 2θ .

The FAU-type zeolite powder was investigated with a scanning electron microscope (Philips XL30 FEG).

Nitrogen adsorption–desorption isotherms were performed at 77 K with a Micromeritics ASAP 2420 MP instrument. Before each measurement, the samples were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 150 °C for 15 h. Surface area was calculated according to the BET method ($10^{-6} < p/p^0 \leq 0.05$). Micropore volume was determined using the *t*-plot method. The pollutant adsorption kinetics of the zeolite beads were studied using a Setaram TGA 92 thermobalance under dynamic conditions. The samples were activated at 200 °C during 4 hours. The sorption of pollutants was then performed at 25 °C with a relative pressure $p/p^0 = 0.5$ (p is the vapor pressure and p^0 is the saturation vapor pressure of *n*-hexane or 1,2-dichlorobenzene at 25 °C ($p^0 = 151 \text{ mm Hg}$ for *n*-hexane and $p^0 = 1.36 \text{ mm Hg}$ for 1,2-dichlorobenzene)). The relative pressure $p/p^0 = 0.5$ was obtained by setting the pressures of auxiliary gas ($\text{N}_2 + \text{pollutant}$) and carrier gas (N_2) to 1.0 bar at the inlet of the oven and controlled by measuring the gas flow rate at the outlet of the oven. The gas flow rate was stabilized at 70 mL min^{-1} . Due to the sorption phenomenon, the mass variations of the zeolitic samples were registered during the time of adsorbent–adsorbate contact thereby obtaining a kinetic adsorption curve.

The thermal analysis was carried out under air using a Setaram Labsys thermoanalyzer between the room temperature and 800 °C with a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

The Si/Al molar ratio of FAU-type zeolite was determined by X-ray fluorescence (Philips Magix).

The ultimate compressive strength of consolidated beads was determined by uniaxial compression tests. The stress and displacement were recorded until the beads cracked by applying a displacement rate of 0.5 mm min^{-1} with an Instron 4505 Zwick dynamometer. To obtain a statistical significant distribution of data, three batches of beads for each formulation or condition were analyzed.

Preparation of FAU-type zeolite beads

An Eirich shearer/mixer EL1 equipped with a 1 L cuve and a rotor with star propeller was used. The rotor speed can go up to 5000 rpm. In our case, the rotor turns in the opposite direction to the tank. A mixture of binder, zeolite and water was used to prepare 13X zeolite beads. First, the binder was mixed with a certain amount of distilled water. Then, 13X zeolite powder was added. The resulting mixture was stirred with a speed of the rotor of 1500 or 1000 rpm (when the binder was CMC or Na_2SiO_3 , respectively) during 5 minutes. Beads were finally dried at 70 °C during 24 hours.

Hereafter, the different beads will be defined as CMC_{x-y} and $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{x-y}$ with $x = 0, 5, 10, 15$ representing the amount of

binder (wt% in the final bead) and $y = 0.25$ to 0.4 (noted $0.25/0.4$) and 1 to 2 (noted $1/2$) for the diameter range of beads (mm).

Results and discussion

Characterizations of the reagents

FAU-type zeolite powder used for the bead formation was characterized by XRD, N_2 sorption and scanning electron microscopy. The XRD pattern (see Fig. 1a) presents peaks that are characteristic of pure FAU-type zeolite. Nitrogen adsorption-desorption measurements (see Fig. 1b) confirmed the good crystallinity of the FAU sample with a micropore volume ($0.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and surface area ($800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) closed to values reported in literature for conventional and well crystallized FAU-type zeolite.⁴⁴ Scanning electron microscopy shows a bipyramidal shape of $2\text{--}5 \text{ }\mu\text{m}$ which is characteristic of FAU-type phase (see Fig. 1c).

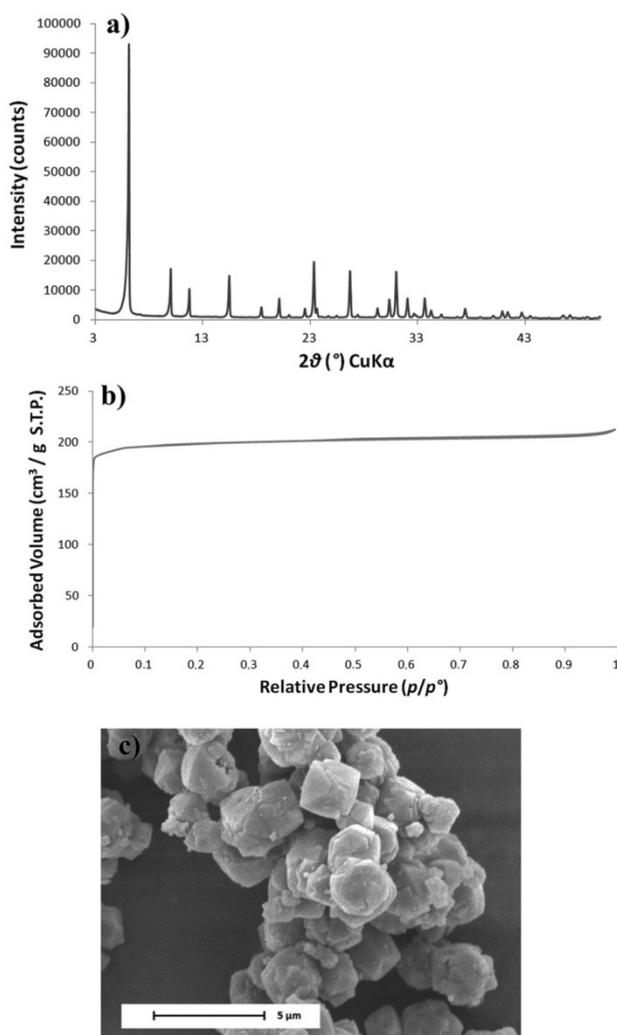


Fig. 1 (a) XRD pattern, (b) nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K and (c) scanning electron micrograph of 13X zeolite powder (FAU).

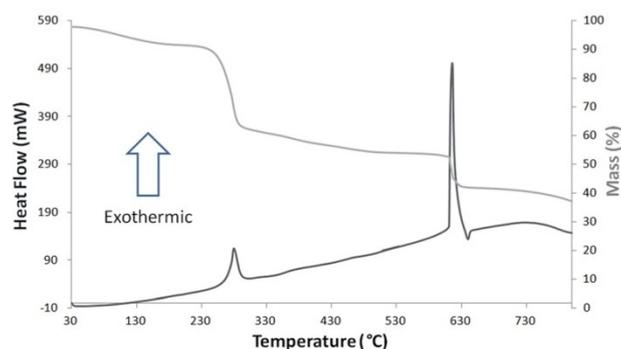


Fig. 2 Thermal analysis of pure CMC powder showing the weight loss (TGA) and the heat flow (DTA) curves as a function of the temperature ($^{\circ}\text{C}$).

In space environment, the temperature varies from $-110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. At the measurement point of dioxin emissions, the temperature may reach $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. In both cases the binder present in beads, such as carboxymethylcellulose, must not decompose or degas. Then, the maximum use temperature of zeolitic beads was determined by thermal analysis.

Curves obtained from CMC (see Fig. 2) shows that this binder can be used for adsorption applications at a temperature below $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Indeed, its thermal decomposition occurs in two main steps associated with exothermic components on the DTA curve. These two weight losses (40 and 15 wt%) are observed between 240 and $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Therefore, this organic binder was not affected during the activation procedure ($150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum or $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ under atmospheric pressure) used before the nitrogen or probe molecule sorption experiments of CMC-containing beads.

Mechanical properties of CMC_{x-y} beads

Influence of the amount of carboxymethylcellulose. This section presents the influence of the amount of CMC in FAU-type zeolite beads on their final mechanical properties. The amount of CMC was tuned from 0 to $15 \text{ wt}\%$ of the bead total weight. The beads with a size of $0.25/0.4 \text{ mm}$ were not mechanically tested because the size is not important enough to get ultimate compressive strengths with our device. Consequently, all the comments concern the beads with a size of $1/2 \text{ mm}$. In order to determine an accurate value of the ultimate compressive strength, a minimum of three batches of each formulation ($\text{CMC}_{0-1/2}$, $\text{CMC}_{5-1/2}$, $\text{CMC}_{10-1/2}$, $\text{CMC}_{15-1/2}$) have

Table 1 Average ultimate compressive strength for $\text{CMC}_{x-1/2}$ beads prepared with different amounts of CMC binder

Beads	Average ultimate compressive strength (MPa)
$\text{CMC}_{0-1/2}$	0.1 ± 0
$\text{CMC}_{5-1/2}$	0.4 ± 0.1
$\text{CMC}_{10-1/2}$	1.0 ± 0.1
$\text{CMC}_{15-1/2}$	1.4 ± 0.15

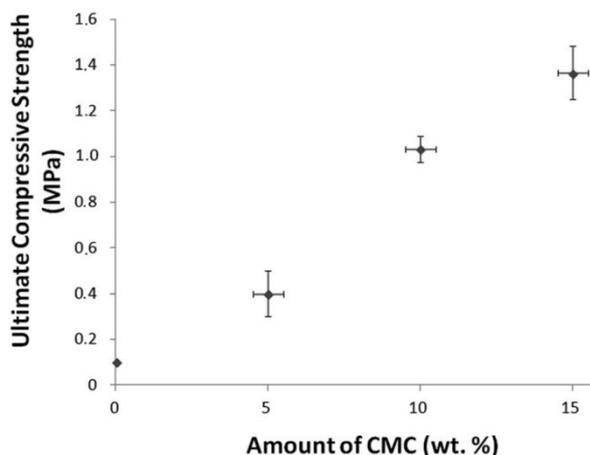


Fig. 3 Influence of the amount of CMC on the ultimate compressive strength of beads.

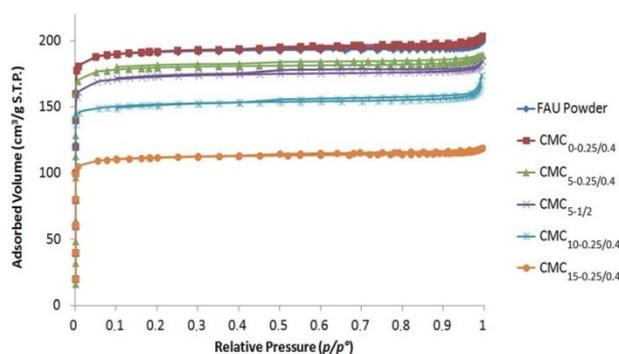


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of CMC_{x-y} beads.

been realised. The values are reported in Table 1. The standard deviation of each amount of binder was estimated at 0.5 wt%. Fig. 3 shows that the ultimate compressive strength varies from 0.1 MPa for $\text{CMC}_{0-1/2}$ to 0.4 MPa for $\text{CMC}_{5-1/2}$. Therefore, it worth noting that this parameter is multiplied by 4 with the use of 5 wt% of CMC, and this reflects the strong influence of the amount of binder on the ultimate compressive strength. The most important compressive strength (1.4 MPa) was reached with 15 wt% of CMC.

For the target applications, the beads have to possess sufficient mechanical performances without affecting their adsorption capacities. The $\text{CMC}_{5-1/2}$ beads seem thereby to be the best candidates since they (i) are mechanically robust, (ii) involve a low amount of CMC and (iii) display a micropore volume close to that of pure FAU-type powder (see below).

Nitrogen adsorption-desorption isotherms of CMC_{x-y} beads

The investigation of adsorption capacities of CMC_{x-y} beads was first carried out by nitrogen adsorption-desorption measurements (see Fig. 4 and Table 2).

It can be observed that the size of beads has no influence on their adsorption capacities (see Table 2). Indeed, with 5 wt% of

Table 2 Textural properties of CMC_{x-y} beads determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K

	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume of beads ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume of zeolite ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
FAU powder	800	0.30	0.30
$\text{CMC}_{0-0.25/0.4}$	800	0.30	0.30
$\text{CMC}_{5-0.25/0.4}$	770	0.28	0.29
$\text{CMC}_{5-1/2}$	730	0.27	0.28
$\text{CMC}_{10-0.25/0.4}$	600	0.24	0.27
$\text{CMC}_{15-0.25/0.4}$	480	0.17	0.20

^a Taking into account the amount of CMC (5, 10, 15 wt%) which does not adsorb N_2 , the real micropore volume is 5, 10, 15% more important than the micropore volume of beads.

Table 3 Average ultimate compressive strength for $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{x-1/2}$ beads prepared with different amounts of Na_2SiO_3 binder

Beads	Average ultimate compressive strength (MPa)
$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{0-1/2}$	0.1 ± 0
$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{5-1/2}$	0.7 ± 0.1
$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{10-1/2}$	1.2 ± 0.1
$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{15-1/2}$	1.7 ± 0.2

CMC, the micropore volume of the zeolitic beads (expressed for 100% of zeolite) is 0.29 and $0.28 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ for the beads with a size of 0.25/0.4 mm and 1/2 mm, respectively. These values are similar to the micropore volume of FAU powder ($0.30 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$), proving that CMC does not block the access to the micropores nor affect the zeolitic structure when 5 wt% of CMC is used. However, for higher amounts (10 or 15 wt% of CMC) a slight or important decrease of the micropore volume is observed (0.27 and $0.20 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively). This confirms that the amount of 5 wt% of CMC is optimal, and enables the beads to be both highly robust and porous.

Mechanical properties of $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{x-y}$ beads

Influence of the amount of sodium metasilicate. The influence of the amount of Na_2SiO_3 in FAU-type zeolite beads was also investigated. The inorganic nature of this binder offers the advantage of avoiding the instability problems or outgassing of organic molecules. In order to compare the performances of CMC- and Na_2SiO_3 -containing beads, the amount of Na_2SiO_3 binder was also tuned from 0 to 15 wt%. As in the previous study, three batches of each formulation ($\text{Na}_2\text{SiO}_3_{0-1/2}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{5-1/2}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{10-1/2}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{15-1/2}$) have been characterized in order to determine an accurate value of the ultimate compressive strength. The values obtained were reported in Table 3. According to the results displayed in Fig. 5, the ultimate compressive strength varies from 0.1 MPa for $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{0-1/2}$ to 0.7 MPa for $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{5-1/2}$. Therefore, the value is multiplied by 7 when only 5 wt% of Na_2SiO_3 are used. This evidences, one more

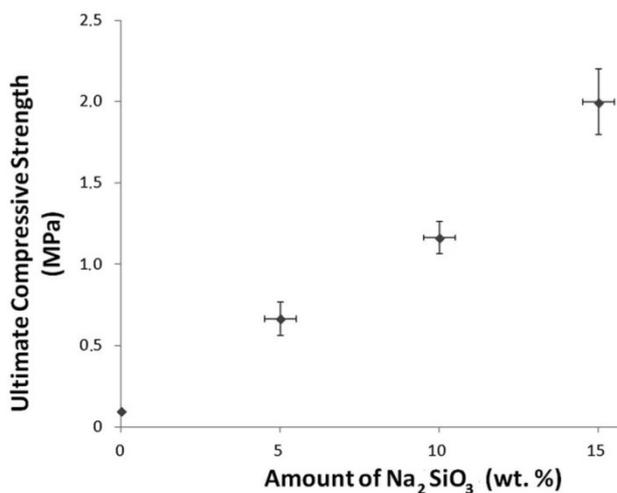


Fig. 5 Influence of the amount of Na_2SiO_3 on the ultimate compressive strength of beads.

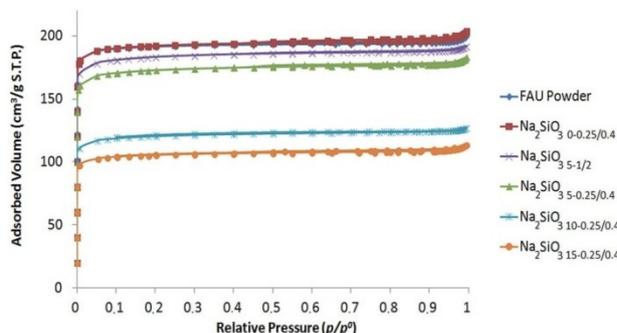


Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Na_2SiO_3 x - y beads.

time, the strong influence of the amount of the binder on the ultimate compressive strength. The most important compressive strength (1.7 MPa) was reached with 15 wt% of Na_2SiO_3 .

Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Na_2SiO_3 x - y beads

The investigation of the adsorption capacities of Na_2SiO_3 x - y beads was first realized by nitrogen adsorption-desorption experiments (see Fig. 6). The textural properties are summarized in Table 4.

As previously observed in the case of CMC, the size of beads has no real influence on their adsorption capacities (see Table 4). Moreover, Na_2SiO_3 does not block the access to the micropores nor affect the zeolitic structure when 5 wt% of Na_2SiO_3 are used. As it was shown for the organic binder, when 10 wt% or 15 wt% of Na_2SiO_3 are involved, the porosity is also partially blocked leading to a decrease of the micropore volume (0.21 and 0.19 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively).

Taking into account the accessible porous value, the ideal beads with good mechanical properties and the highest adsorption capacities are Na_2SiO_3 5 - $1/2$ (0.29 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, see Table 4).

Table 4 Textural properties of Na_2SiO_3 x - y beads determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K

	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume of bead ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume of zeolite ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
FAU powder	800	0.30	0.30
Na_2SiO_3 0 - $0.25/0.4$	800	0.30	0.30
Na_2SiO_3 5 - $1/2$	770	0.28	0.29
Na_2SiO_3 5 - $0.25/0.4$	700	0.26	0.27
Na_2SiO_3 10 - $0.25/0.4$	500	0.19	0.21
Na_2SiO_3 15 - $0.25/0.4$	450	0.16	0.19

^a Taking into account the amount of Na_2SiO_3 (5, 10, 15 wt%) which does not adsorb N_2 , the real micropore volume is 5, 10, 15% more important than the micropore volume of beads.

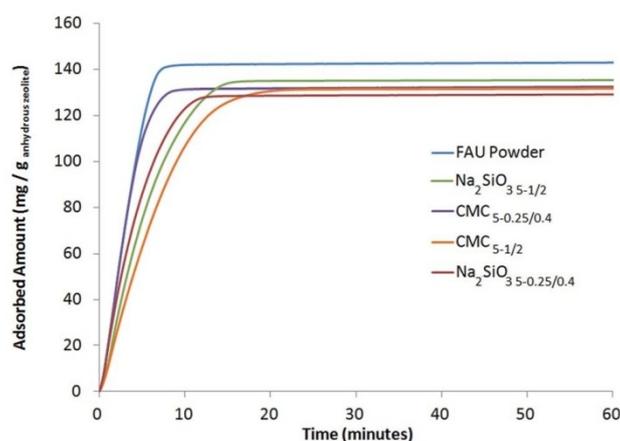


Fig. 7 Adsorption kinetics of *n*-hexane at 25 °C and $p/p^0 = 0.5$ on FAU powder and $\text{CMC}_{5-0.25/0.4}$, Na_2SiO_3 5 - $1/2$, $\text{CMC}_{5-1/2}$, Na_2SiO_3 5 - $0.25/0.4$ beads.

Adsorption kinetics of organic molecules

Adsorption of *n*-hexane. As explained previously in the introduction, one of the compounds used as probe molecule present in satellites is *n*-hexane. Adsorption kinetic studies were performed in order to determine the adsorption capacities and kinetics of *n*-hexane in the zeolitic beads. Adsorption tests were realized at 25 °C with a relative pressure of 0.5. Fig. 7 shows the adsorption kinetic curves of *n*-hexane using FAU powder and $\text{CMC}_{5-0.25/0.4}$, $\text{CMC}_{5-1/2}$, Na_2SiO_3 5 - $0.25/0.4$ and Na_2SiO_3 5 - $1/2$ beads. The experimental results are summarized in Table 5.

The maximum rate of adsorption is reached for FAU powder and $\text{CMC}_{5-0.25/0.4}$ beads in less than 10 minutes ($t_{\text{sat}} = 10$ min). This duration is a bit longer for $\text{CMC}_{5-1/2}$, Na_2SiO_3 5 - $0.25/0.4$ and Na_2SiO_3 5 - $1/2$ beads, *i.e.*, $t_{\text{sat}} = 25$, 15 and 20 min, respectively. Nevertheless, the saturation stage is quickly reached even if the diffusion of *n*-hexane is slowed down in the beads by the presence of organic or inorganic binders.

Thanks to the kinetics reported in Fig. 7, the *n*-hexane sorption capacity of the powder or beads can be estimated.

The sorption capacity of the faujasite powder is 26 molecules per unit-cell. This value is in agreement with other experimental results on FAU-type zeolite (see Table 6).

Table 5 Experimental results for the adsorption of *n*-hexane in FAU-type zeolite powder and CMC_{5-0.25/0.4}, CMC_{5-1/2}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 and Na₂SiO₃ 5-1/2 beads

Sample	Adsorbed amount at saturation stage (mg g _{anhydrous zeolite} ⁻¹)	Molecules of <i>n</i> -hexane per unit-cell (25 °C)	Diffusion times L^2/D (s)
FAU powder	142	26.0	382
CMC _{5-0.25/0.4}	132	24.1	453
CMC _{5-1/2}	129	23.4	872
Na ₂ SiO ₃ 5-0.25/0.4	128	23.4	487
Na ₂ SiO ₃ 5-1/2	135	24.7	604

Table 6 Number of adsorbed *n*-hexane molecules per unit-cell for FAU-type zeolite according to literature

Molecules of <i>n</i> -hexane per unit-cell	Conditions	Reference
25.2	25 °C (Si/Al = 3.4)	Le van Mao <i>et al.</i> ⁴⁸
28.2	25 °C (Si/Al = 1.1)	Joshi <i>et al.</i> ⁴⁹

The *n*-hexane sorption capacity for CMC_{5-0.25/0.4}, Na₂SiO₃ 5-1/2, CMC_{5-1/2} and Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 beads is almost the same, namely 24.1, 24.7, 23.4 and 23.4 molecules per unit-cell, respectively. These results are very close to the one observed with FAU powder.

The quantification of the diffusion properties in the FAU powder and beads was achieved using Fick's second law (eqn (1)),⁴⁵ which describes the change of the molecule concentration inside the zeolite crystals as a function of time.⁴⁶ In the case of 3-dimensional space, the diffusion equation is:

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = D\Delta n(M, t) \quad (1)$$

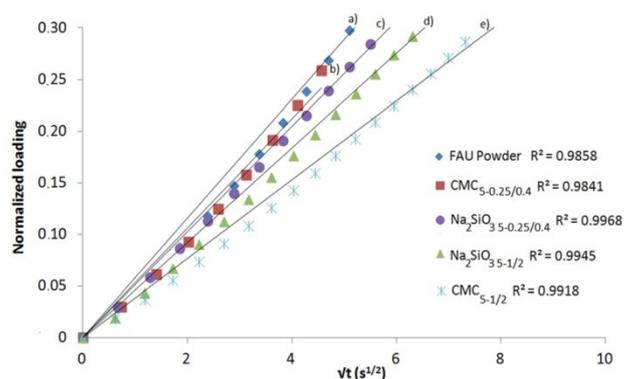
where $\Delta n(M, t)$ represents the Laplacian of $n(M, t)$. D is the diffusion coefficient, M represents the location, t the time and n the concentration or particular density.

The solving of the second Fick law for an adsorbent particle of any arbitrary shape placed in a gas phase of constant concentration leads, for short times (with $q(t)/q(m) < 0.3$), to the relation:^{46,47}

$$\frac{q(t)}{q(m)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{L^2}} \sqrt{t} \quad (2)$$

$q(t)$ is the amount adsorbed at the time t and $q(m)$ is the maximal amount adsorbed at equilibrium *i.e.*, when time tends to infinity. The ratio $q(t)/q(m)$ is the extent coefficient of the reaction so-called the normalized loading. L is called the diffusion length and is defined by the ratio of particle volume (V) to external surface area (S) $L = V/S$. Thus the diffusion coefficient can be determined from the slope of the plot normalized loading *versus* the square root of time for the initial stage of uptake.

For all samples the plot of the normalized loading as a function of the square root of time leads almost to a straight line, as shown in Fig. 8 (for *n*-hexane) and 10 (for 1,2-dichlorobenzene).

**Fig. 8** Normalized uptake in short time of FAU-type zeolite powder and beads for the *n*-hexane adsorption (at 25 °C and $p/p^0 = 0.5$). Straight lines correspond to fitted data by eqn (2).

Although the model does not perfectly fit the experimental data, the fitted data were used to analyze the tendencies. Concerning the adsorption of *n*-hexane, the characteristic diffusion times (L^2/D) are 382 s for the FAU powder and 453, 487, 604 and 872 s for CMC_{5-0.25/0.4}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4, Na₂SiO₃ 5-1/2 and CMC_{5-1/2} beads, respectively (Table 5).

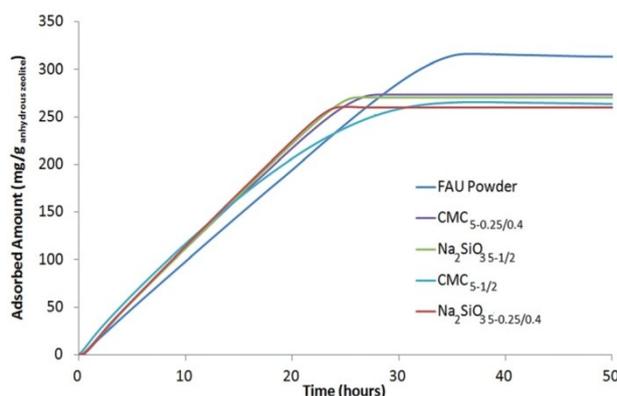
In zeolite beads, the diffusion of *n*-hexane through the zeolitic structure might be slowed down by the interaction with the binders present on the surface of zeolites (382 s for the FAU powder and 872 s for the CMC_{5-1/2} beads for example). The nature of the crystal surface can highly influence the diffusion time of VOCs through zeolites, as mentioned by Gueudré *et al.*⁵⁰ This phenomenon is more pronounced for low diffusion time which is our case here, with the *n*-hexane adsorption over FAU samples.

Adsorption of 1,2-dichlorobenzene. As mentioned before, the other probe molecule for the kinetic studies is 1,2-dichlorobenzene. Tests have been performed in the same conditions as those with *n*-hexane (25 °C, $p/p^0 = 0.5$). Table 7 summarizes the experimental results for the adsorption of 1,2-dichlorobenzene in FAU-type zeolite powder and beads. It can be noted that the adsorption of 1,2-dichlorobenzene is much longer than the adsorption of *n*-hexane. This is explained by a lower vapor pressure at 25 °C for 1,2-dichlorobenzene (1.36 mm Hg) compared to *n*-hexane (151 mm Hg).

Fig. 9 shows the adsorption kinetic curves of 1,2-dichlorobenzene using FAU powder and CMC_{5-0.25/0.4}, CMC_{5-1/2}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 and Na₂SiO₃ 5-1/2 beads. It appears that the

Table 7 Experimental results for the adsorption of 1,2-dichlorobenzene in FAU-type zeolite powder and CMC_{5-0.25/0.4}, CMC_{5-1/2}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 and Na₂SiO₃ 5-1/2 beads

Sample	Adsorbed amount at saturation stage (mg g _{anhydrous zeolite} ⁻¹)	Molecules of 1,2-dichlorobenzene per unit-cell (25 °C)	Diffusion times L ² /D (s)
FAU powder	316	29.0	203 000
CMC _{5-0.25/0.4}	273	25.4	141 000
CMC _{5-1/2}	265	24.6	162 000
Na ₂ SiO ₃ 5-0.25/0.4	260	24.1	141 000
Na ₂ SiO ₃ 5-1/2	271	25.1	151 000

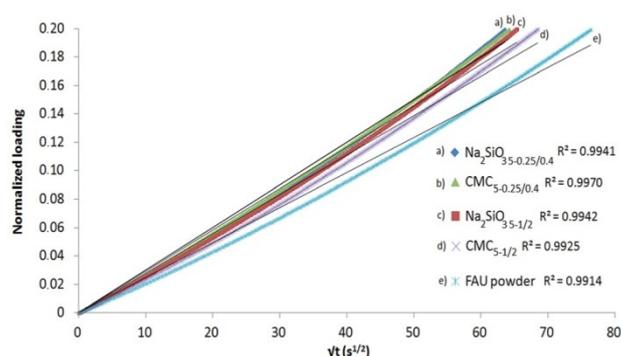
**Fig. 9** Adsorption kinetics of 1,2-dichlorobenzene at 25 °C and $p/p^0 = 0.5$ on FAU powder and CMC_{5-0.25/0.4}, Na₂SiO₃ 5-1/2, CMC_{5-1/2}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 beads.

saturation level for FAU powder and CMC_{5-1/2} beads is reached at 37 hours but this duration is shorter for CMC_{5-0.25/0.4}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4 and Na₂SiO₃ 5-1/2 beads with $t_{\text{sat}} = 28, 25$ and 26 h, respectively.

At these high diffusion times, the effect of the surface on the global diffusion time (interaction with the binder presents at the surface of the crystals) can be neglected, on the contrary to what has been observed above for the *n*-hexane adsorption. The decrease of the high diffusion times of 1,2-dichlorobenzene through FAU beads compared to FAU powder can be only explained by the shaping of the beads, which reduces the distance between pores and thus make the beads much favorable for the sorption process.

The sorption capacities of 1,2-dichlorobenzene by the powder and the beads have also been investigated. According to the curves reported in Fig. 9, the 1,2-dichlorobenzene sorption capacity of the powder is 29 molecules per unit-cell. This adsorption capacity is higher than the one observed for *n*-hexane (26 molecules per unit-cell) probably because 1,2-dichlorobenzene has a higher heat of adsorption and it packs more efficiently (higher entropy) in the NaX super cages as already observed by Yu *et al.*⁵¹

The 1,2-dichlorobenzene sorption capacity for CMC_{5-0.25/0.4}, CMC_{5-1/2}, Na₂SiO₃ 5-0.25/0.4, and Na₂SiO₃ 5-1/2 beads are quite similar and close to 25 molecules per unit-cell. The presence of binder slightly affects the adsorption capacity of FAU-type zeolite. Indeed, expressed for 100 wt%

**Fig. 10** Normalized uptake in short time of FAU-type zeolite powder and beads for the 1,2-dichlorobenzene adsorption (at 25 °C and $p/p^0 = 0.5$). Straight lines correspond to fitted data by eqn (2).

of zeolite, the adsorption capacity of beads is close to 26 molecules per unit-cell instead of 29 for the corresponding powder.

The determination of characteristic diffusion times (L^2/D) of 1,2-dichlorobenzene through pure FAU-type zeolite and the beads was also performed in the same manner as previously (see Fig. 10). The values are recapitulated in Table 7.

The diffusion of 1,2-dichlorobenzene through the zeolitic structure is much slower than the *n*-hexane diffusion (203×10^3 s and 382 s for the adsorption of 1,2-dichlorobenzene and *n*-hexane by the FAU powder, respectively) because of the lower vapor pressure of this probe molecule as mentioned before.

However, it is worthy to observe that the diffusion of the 1,2-dichlorobenzene is much quicker in beads than that in powder (203×10^3 s for the FAU powder and 162×10^3 s for the CMC_{5-1/2} beads for example). The decrease of the diffusion times of 1,2-dichlorobenzene through FAU beads compared to FAU powder can be only explained by the shaping of the beads as mentioned above.

It is also remarkable to notice that the diffusion times are higher for 1/2 mm beads than 0.24/0.4 mm beads whatever the probe molecule (*n*-hexane or 1,2-dichlorobenzene) or the binder (carboxymethylcellulose or sodium metasilicate). This could be explained by the greater diffusion distance that the probe molecules have to cross in order to reach the micropores present in the core of the bigger beads.

Conclusion

FAU-type zeolite beads with tuned size were elaborated thanks to a shearer/mixer in the presence of carboxymethylcellulose or sodium metasilicate as binders.

The introduction of 5 wt% of binder is the optimum amount to design beads with good mechanical performances and high adsorption capacities. The addition of binder in shaped object really improves the mechanical performance. The inorganic binder allows a significant gain in mechanical stability. Indeed, the ultimate compressive strength was multiplied by 4 and 7 when only 5 wt% of CMC or sodium silicate are involved respectively.

Optimum beads are able to adsorb and trap pollutants as evidenced by the adsorption of *n*-hexane and 1,2-dichlorobenzene. Indeed, FAU-type zeolite adsorbs 29 molecules of 1,2-dichlorobenzene and 26 molecules of *n*-hexane per unit-cell. Whatever the bead size in the range 0.25 to 2 mm, zeolitic beads prepared with 5 wt% of CMC or Na₂SiO₃ adsorb about 25 molecules of 1,2-dichlorobenzene and 24 molecules of *n*-hexane per unit-cell. It is worthy to notice that the diffusion times increase by increasing the bead size whatever the probe molecule (*n*-hexane or 1,2-dichlorobenzene) or the binder (carboxymethylcellulose or sodium metasilicate). This study shows that these beads possess high potentials for molecular decontamination applications.

Acknowledgements

We would like to thank Ludovic Josien, Laure Michelin, Gautier Schrodj and Habiba Nouali for their assistance with the scanning electron microscopy, the X-ray fluorescence, the mechanical tests and adsorption tests, respectively. We acknowledge the financial support from the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the Region Alsace and the ENSCMu Foundation. This study is part of the Meterdiox + CORTEA funding program (Project "METERDIOX+" contract #1281C0038).

Notes and references

- 1 V. K. Gupta and N. Verma, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, **57**, 2679–2696.
- 2 D. Shahidi, R. Roy and A. Azzouz, *Appl. Catal., B*, 2015, **174–175**, 277–292.
- 3 F. Martínez, M. J. López-Muñoz, J. Aguado, J. A. Melero, J. Arsuaga, A. Sotto, R. Molina, Y. Segura, M. I. Pariente, A. Revilla, L. Cerro and G. Carenas, *Water Res.*, 2013, **47**, 5647–5658.
- 4 M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard and A. Janulyte, *Adsorption*, 2011, **17**, 747–758.
- 5 M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte and J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **177**, 25–31.
- 6 T. J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, L. Josien, D. Faye and J. Patarin, *Chem. Eng. J.*, 2013, **234**, 66–73.
- 7 L. T. Gibson, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5163–5172.
- 8 G. Weber, F. Benoit, J.-P. Bellat, C. Paulin, P. Mougin and M. Thomas, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **109**, 184–192.
- 9 J. B. Barengoltz, S. Moore, D. Soules and G. Voecks, *JPL Publ.*, 1994, **94**, 1–48.
- 10 H. Kirsch-Rodeschini, PhD Thesis, Haute-Alsace University, 2006.
- 11 N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin and D. Faye, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **152**, 1–8.
- 12 N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin and D. Faye, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **172**, 36–43.
- 13 G. Rioland, T. J. Daou, D. Faye and J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **221**, 167–174.
- 14 P. Neumann and K. G. Schmidt, *Organohalogen Compd.*, 1999, **40**, 543–546.
- 15 M. Ben Abda, O. Schäf and Y. Zerega, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **217**, 178–183.
- 16 R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm and D. Lenoir, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 247–256.
- 17 M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- 18 C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, in *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, J. Wiley and Sons, London, 2006.
- 19 A. Corma, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559–614.
- 20 J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente and W. Roth, *Catal. Today*, 2012, **79**, 2–15.
- 21 Z. Liu, Y. Wang and Z. Xie, *Chin. J. Catal.*, 2012, **33**, 22–38.
- 22 P. Sánchez, F. Dorado, A. Fúnez, V. Jiménez, M. J. Ramos and J. L. Valverde, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **273**, 109–113.
- 23 R. Jasra, B. Tyagi, Y. Badheka, V. Choudary and T. Bhat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **42**, 3263–3272.
- 24 G. Chandraseka, M. Hartmann and V. Murugesan, *J. Porous Mater.*, 2009, **16**, 175–183.
- 25 P. Topka, J. Karban, K. Soukup, K. Jirátová and O. Šolcová, *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**, 433–440.
- 26 L. Itani, V. Valtchev, J. Patarin, S. Rigolet, F. Gao and G. Baudin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **138**, 157–166.
- 27 W. Shan, Y. Zhan, Y. Wang, J. Xia and Y. Tang, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 270–271.
- 28 L. Yu, J. Gong, C. Zeng and L. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **118**, 188–195.
- 29 V. Naydenov, L. Tosheva and J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **66**, 321–329.
- 30 L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev and J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **48**, 31–37.
- 31 M. J. Annen, R. Kizhappali, P. W. Carr and A. McCormick, *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**, 6123–6130.
- 32 Z. T. Jiang and Y. M. Zuo, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 686–688.
- 33 Y. Kang, W. Shan, J. Wu, Y. Zhang, X. Wang, W. Yang and Y. Tang, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1861–1866.

- 34 M. Manko, J. Vittenet, J. Rodriguez, D. Cot, J. Mendret, S. Brosillon, W. Makowski and A. Galarneau, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **176**, 145–154.
- 35 K. Schumann, B. Unger, A. Brandt and F. Scheffler, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **154**, 119–123.
- 36 A. Franc, J. Muselik, D. Sabadkova and D. Neumann, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2015, **75**, 72–80.
- 37 V. S. Komlev, J. V. Rau, M. Fosca, A. S. Fomin, A. N. Gurin, S. M. Barinov and R. Caminiti, *Mater. Lett.*, 2012, **73**, 115–118.
- 38 I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M. B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh and T. J. Daou, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 37353–37358.
- 39 J. G. Bell, X. Zhao, Y. Uygur and K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2776–2789.
- 40 C. Gannoun, A. Turki, H. Kochkar, R. Delaigle, P. Eloy, A. Ghorbel and E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal., B*, 2014, **147**, 58–64.
- 41 F. Bertinchamps, C. Gregoire and E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal., B*, 2006, **66**, 10–22.
- 42 S. P. Verevkin and V. N. Emel'yanenko, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 499–510.
- 43 D. P. Debecker, F. Bertinchamps, N. Blangenois, P. Eloy and E. M. Gaigneaux, *Appl. Catal., B*, 2007, **74**, 223–232.
- 44 J. Dhainaut, T. J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau and J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **174**, 117–125.
- 45 A. Fick, *Poggendorff's Ann. Phys.*, 1855, **94**, 59–86.
- 46 J. Karger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- 47 J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 355–360.
- 48 R. le van Mao, O. Pilati, A. Marzi, G. Leofanti, A. Villa and V. Ragaini, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **15**, 293–302.
- 49 U. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, V. V. Joshi and V. P. Shiralkar, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **235**, 135–143.
- 50 L. Gueudré, N. Bats and E. Jolimaître, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **147**, 310–317.
- 51 M. Yu, J. T. Hunter, J. L. Falconer and R. D. Noble, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 376–385.

2.6) Compléments d'informations : influence de l'alcalinité du liant Na_2SiO_3

L'influence de la présence et de l'alcalinité du liant Na_2SiO_3 sur la zéolithe de type FAU n'ayant pas été décrite dans la publication, ces résultats sont présentés ci-après. En effet, la structure zéolithique pourrait être affectée lorsque ce liant est introduit dans la formulation en raison de son alcalinité élevée.

La zéolithe de type FAU a été dispersée dans différentes solutions aqueuses de Na_2SiO_3 pendant 15 minutes à température ambiante. La quantité de Na_2SiO_3 variait de 5 à 15 % en masse par rapport au mélange « zéolithe- Na_2SiO_3 ». Le solide a ensuite été lavé à l'eau dé-ionisée puis séché avant caractérisation par diffraction de rayons X.

La **Figure III-20** montre les diffractogrammes de rayons X de la zéolithe de type FAU avant et après contact avec la solution de Na_2SiO_3 . Les **Figures III-21** et **III-22** montrent respectivement un agrandissement de ces mêmes diffractogrammes de rayons X aux grands angles ($13\text{-}50^\circ 2\theta$) et aux bas angles ($3\text{-}13^\circ 2\theta$).

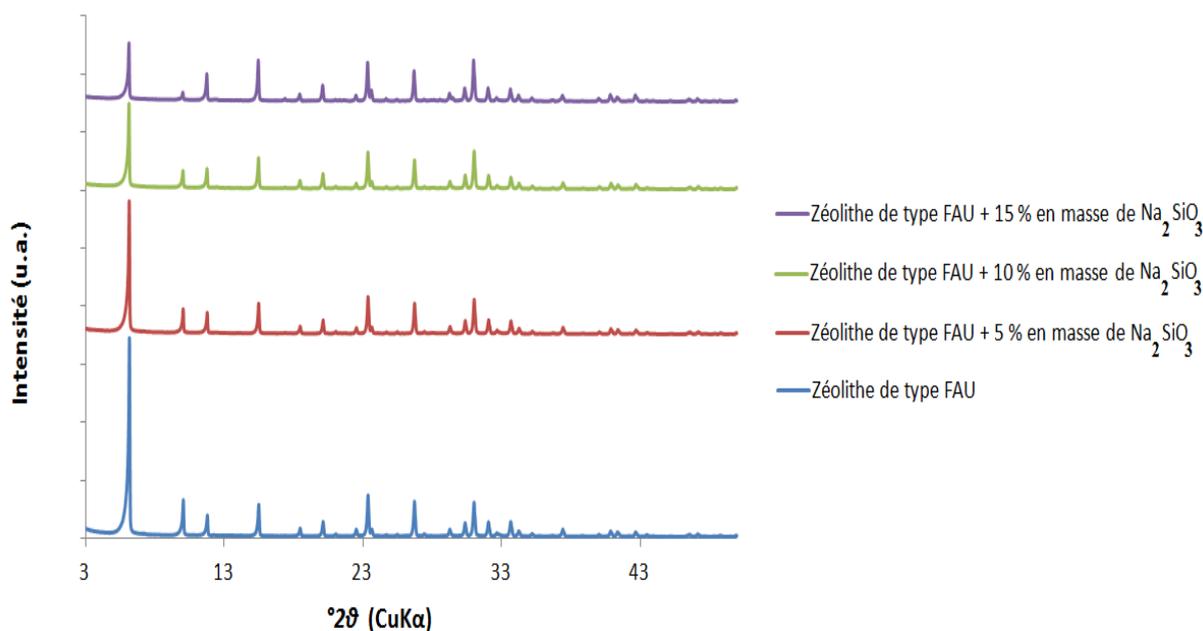


Figure III-20 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe de type FAU avant et après contact avec les solutions de Na_2SiO_3

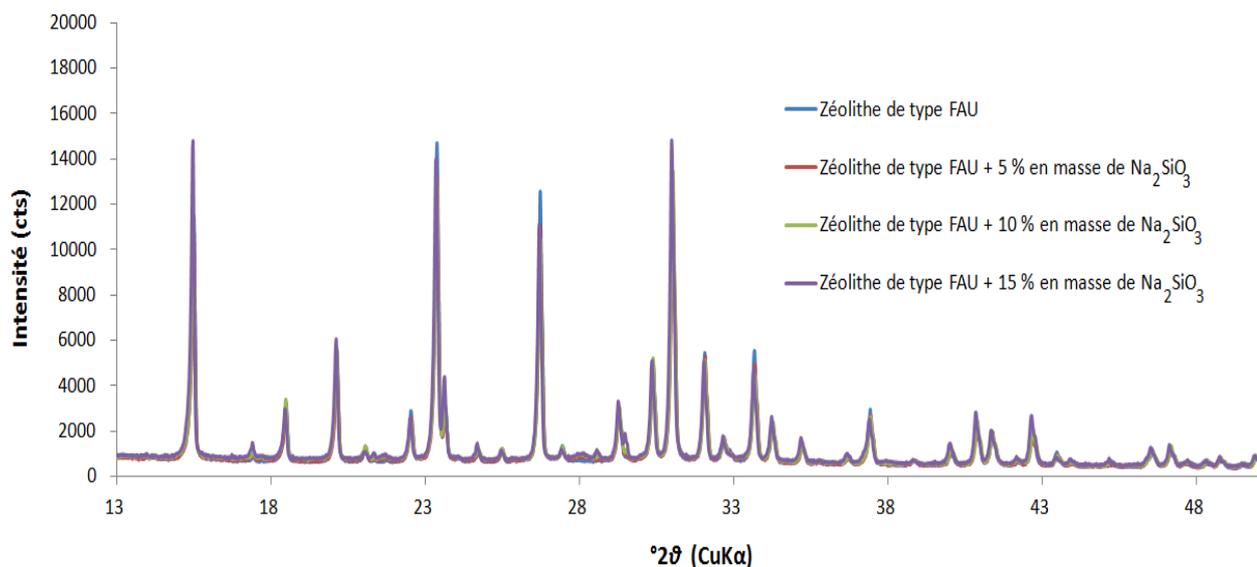


Figure III-21 : Diffractogrammes de rayons X aux grands angles (13-50 °2θ) de la zéolithe de type FAU avant et après contact avec les différentes solutions de Na₂SiO₃

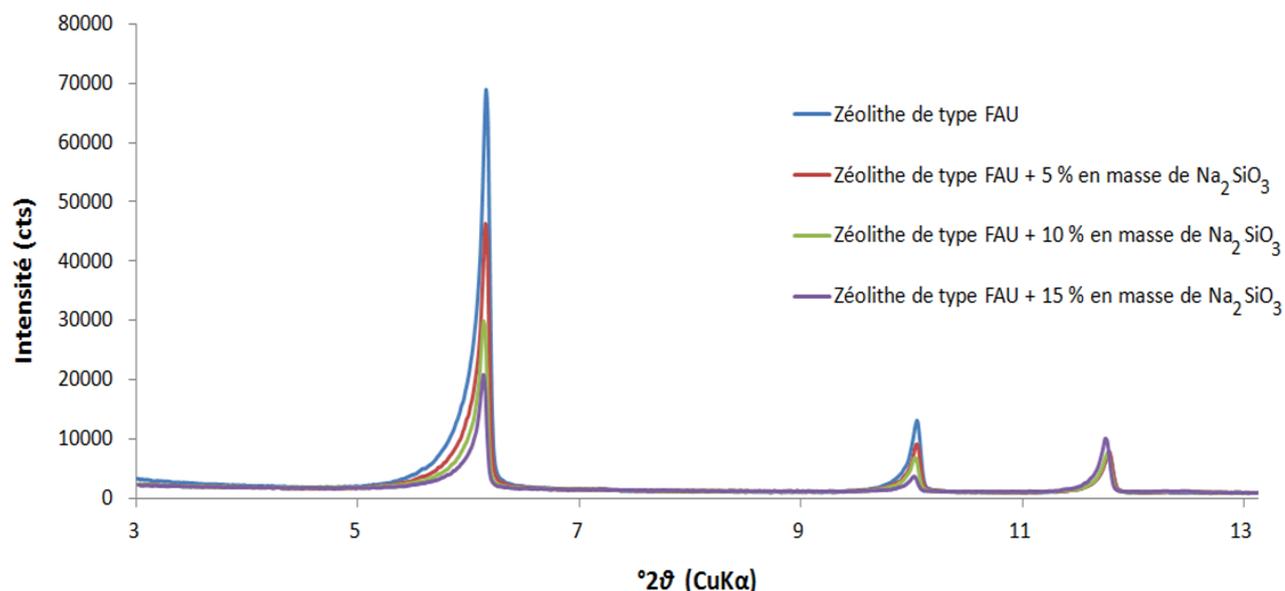


Figure III-22 : Diffractogrammes de rayons X aux bas angles (3-13 °2θ) de la zéolithe de type FAU avant et après contact avec les différentes solutions de Na₂SiO₃

Plusieurs informations très intéressantes émanent de ces diffractogrammes de rayons X. Tout d'abord, l'alcalinité des différentes solutions de Na₂SiO₃ ne semblent pas affecter la structure zéolithe. En effet, les intensités des pics aux grand angles des différents échantillons sont les mêmes que celles de la poudre zéolithique seule (**Figure III-21**). Il n'y a donc pas d'amorphisation de la structure. Le **Tableau III-11** compare les taux de cristallinité de la zéolithe traitée par rapport à celle de référence, basés sur la moyenne des quatre pics de plus

haute intensité situés aux grands angles (13-50 °2θ). Quelle que soit la quantité de liant introduite, seule une légère diminution (5 %) du taux de cristallinité est observée.

Par ailleurs, les diffractogrammes de rayons X aux bas angles (cf. **Figure III-22**) montrent une nette baisse d'intensité du pic situé à 6,1 °2θ ainsi qu'une inversion d'intensité des pics situés à 10 et 11,8 °2θ au fur et à mesure que la quantité de Na₂SiO₃ augmente. Ces pics aux bas angles sont très sensibles à la présence de matière organique ou inorganique occluse dans la porosité. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de liant dans la porosité, engendrant ainsi une modification du facteur de structure des plans cristallins correspondants. La porosité est partiellement obstruée par la présence du liant (à partir de 10 % en masse), ce qui a été vérifié en adsorption et désorption du diazote (cf. **Tableaux III-9 et III-10**).

Tableau III-11: Taux de cristallinité de la zéolithe de type FAU après mise en contact avec une solution de Na₂SiO₃ à 5, 10 et 15 % en masse par rapport au mélange « zéolithe- Na₂SiO₃ »

Quantités de Na ₂ SiO ₃ (% en masse par rapport au mélange sec « zéolithe-Na ₂ SiO ₃ »)	Pertes de cristallinité par rapport à la zéolithe qui n'a pas été mise en contact avec la solution de Na ₂ SiO ₃ (%) (pics sélectionnés : 15,5 / 23,3 / 26,6 / 30,9 °2θ)
5 %	5
10 %	5
15 %	5

3) **Elaboration de billes de matériaux de type MOF : problèmes rencontrés**

La mise en forme de matériaux de type MOF sous forme de billes nécessite une certaine quantité de ceux-ci. Dans le cas du mélangeur/malaxeur utilisé pour l'élaboration de billes zéolithiques, une quantité minimale de 100 g de matériaux a été nécessaire. La préparation d'une telle quantité de matériaux de type MOF nécessiterait de très nombreuses synthèses (une centaine au minimum) au vu des quantités obtenues lors des protocoles décrits en **Annexe 2**.

D'autres techniques d'élaboration de billes de matériaux de type MOF ont été envisagées mais celles-ci nécessitent tout de même au minimum une dizaine de grammes de produit, ce qui est trop important pour les synthèses de MOFs réalisées. De ce fait, la mise en forme de ce type de matériaux n'a pu être étudiée au cours de ces travaux de thèse.

4) **Conclusions**

Cette étude de mise en forme a montré que la technique utilisée permettait la formation de billes remplissant l'ensemble des critères du cahier des charges préalablement établi. En effet, les billes obtenues sont bien sphériques et homogènes en taille (après tamisage). La résistance mécanique des billes obtenues avec 5 % en masse de liant (CMC ou Na_2SiO_3) semble suffisante pour l'application visée. Les valeurs des contraintes de compression à la rupture (comprises entre 0,1 et 2,3 MPa pour des billes de diamètres compris entre 1 et 2 mm) sont certes faibles mais suffisantes pour une application en lit fluidisé. Les billes ont déjà été testées sur le terrain. Il s'avère qu'elles résistent à leur transport jusqu'au site de prélèvement et restent intactes après les tests d'adsorption en lit fluidisé.

Par ailleurs, les billes obtenues avec les conditions optimales sélectionnées remplissent leur rôle d'adsorbants moléculaires. En effet, les capacités d'adsorption des billes zéolithiques sont quasiment conservées par rapport à la poudre zéolithique si seulement 5 % en masse de liant sont introduits. Au-delà, la porosité est partiellement obstruée par le liant, réduisant ainsi les capacités d'adsorption. L'adsorption du 1,2-dichlorobenzène (cf. publication jointe) a également montré que la mise en forme de la poudre zéolithique (de type **FAU**) permettait une augmentation de la cinétique d'adsorption, ce qui est très intéressant pour l'application visée.

5) Références bibliographiques

- [1] L. Bonvalot, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [2] W. Shan, Y. Zhan, Y. Wang, J. Xia, Y. Tang, *Chem. Lett.*, vol. 33, p. 270-271, 2004.
- [3] L. Yu, J. Gong, C. Zeng, L. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 118, p. 188-195, 2013.
- [4] M. J. Annen, R. Kizhappali, P. W. Carr, A. McCormick, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 29, p. 6123-6130, 1994.
- [5] Z. T. Jiang, Y. M. Zuo, *Anal. Chem.*, vol. 73, p. 686-688, 2001.
- [6] Y. Kang, W. Shan, J. Wu, Y. Zhang, X. Wang, W. Yang, Y. Tang, *Chem. Mater.*, vol. 18, p. 1861-1866, 2006.
- [7] V. Naydenov, L. Tosheva, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 66, p. 321-329, 2003.
- [8] L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, p. 91-101, 2000.
- [9] L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 48, p. 31-37, 2001.
- [10] L. Tosheva, V. Valtchev, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 8, p. 475-484, 2005.
- [11] L. Tosheva, V. Valtchev, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35-36, p. 621-629, 2000.
- [12] K. Schumann, B. Unger, A. Brandt, F. Scheffler, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 154, p. 119-123, 2012.
- [13] M. Manko, J. Vittenet, J. Rodriguez, D. Cot, J. Mendret, S. Brosillon, W. Makowski, A. Galameau, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 176, p. 145-154, 2013.
- [14] Y. Bouizi, G. Majano, S. Mintova, V. Valtchev, *J. Phys. Chem.*, vol. 111, p. 4535-4542, 2007.
- [15] J. Zhang, G. Wang, F. Jin, X. Fang, C. Song, X. Guo, *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 396, p. 112-119, 2013.
- [16] V. Valtchev, *Chem. Mater.*, vol. 14, p. 956-958, 2002.
- [17] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, D. Wang, N. Ren, Y. Zhang, Z. Gao, *Chem. Lett.*, vol. 32, p. 790-791, 2003.
- [18] J. F. Chen, J. X. Wang, R. J. Liu, L. Shao, L. X. Wen, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 7, p. 447-449, 2004.
- [19] X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, Z. Gao, *Chem. Commun.*, vol. 21, p. 2161-2162, 2000.
- [20] N. Yue, M. Xue, S. Qiu, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 14, p. 1233-1236, 2011.
- [21] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Swartbooi, B. C. North, M. Mathe, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, p. 4617-4622, 2015.
- [22] E. Alvarez, Thèse soutenue à l'Université Paris-Saclay, 2016.
- [23] M. Gaab, M. Kostur, M. Muller, Stable spherical, porous metal-organic framework shaped bodies for gas storage and gas separation. W02014118054A1, 2014.
- [24] Manju, P. K. Roy, A. Ramanan, C. Rajagopal, *RSC Adv.*, vol. 4, p. 17429-17433, 2014.
- [25] Manju, P. K. Roy, A. Ramanan, C. Rajagopal, *Mater. Lett.*, vol. 106, p. 390-392, 2013.
- [26] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, vol. 46, p. 7999-8001, 2010.
- [27] L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A*, vol. 81 (1), p. 89-96, 1977.
- [28] G. Rioland, T. J. Daou, D. Faye, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 221, p. 167-174, 2016.
- [29] G. Rioland, Thèse soutenue à l'Université de Haute-Alsace, 2016.

- [30] L. Li, P.M. Thangamathesvaran, C.Y. Yue, K.C. Tam, X. Hu, Y.C. Lam, *Langmuir*, vol. 17, p. 8062-8068, 2001.
- [31] M. Soheilmoghaddam, M.U. Wahit, W.T. Whye, N.I. Akos, R.H. Pour, A.A. Yussuf, *Carbohydr. Polym.*, vol. 106, p. 326–334, 2014.
- [32] N. A. Hanid, M. U. Wahit, Q. Guo, S. Mahmoodian, M. Soheilmoghaddam, *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, p. 91-97, 2014.
- [33] S. S. Kouassi, M. T. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, p. 3013-3021, 2011.

Chapitre IV

Etude de l'adsorption de polychlorobenzènes en
laboratoire

Sommaire

1) Généralités sur l'adsorption sur les matériaux poreux.....	167
1.1) Définition du phénomène d'adsorption	167
1.2) Interactions régissant le phénomène d'adsorption	168
1.3) Isothermes d'adsorption/désorption	170
1.4) Adsorption de polychlorobenzènes sur les matériaux poreux	172
1.4.1) Adsorption sur matériaux carbonés.....	173
1.4.2) Adsorption sur matériaux inorganiques et hybrides organiques-inorganiques	175
2) Adsorbants et adsorbats utilisés pour l'adsorption en phase gaz de polychlorobenzènes	179
2.1) Les adsorbants	179
2.2) Les adsorbats	181
3) Cinétiques d'adsorption de polychlorobenzènes en phase gaz.....	182
3.1) Caractéristiques d'adsorption	182
3.2) Adsorption du 1,2-dichlorobenzène	183
3.2.1) Adsorption sur la résine XAD-2	184
3.2.2) Adsorption sur différentes zéolithes sous forme de poudre	185
3.2.2.1) Influence du type structural.....	185
3.2.2.2) Influence du rapport molaire Si/Al des zéolithes de types FAU et EMT	194
3.2.2.3) Influence de la taille des cristaux des zéolithes de types FAU et EMT	199
3.2.2.4) Influence du rapport Na/Al et de la taille des cristaux de zéolithe bêta	202
3.2.3) Adsorption sur les billes de zéolithe de type FAU	232
3.2.4) Adsorption sur différents matériaux de type MOF	235
3.3) Adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène	241
3.3.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	241
3.3.2) Sur la zéolithe de type FAU	245
3.4) Etude de la co-adsorption de 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène	245
3.4.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	246
3.4.2) Sur la zéolithe de type FAU	249
3.5) Etude de la co-adsorption de 1,2-dichlorobenzène/eau	252
3.5.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)	253
3.5.2) Sur la zéolithe de type FAU	255
4) Conclusions.....	258
5) Références bibliographiques	261

Chapitre IV : Etude de l'adsorption de polychlorobenzènes en laboratoire

Comme précisé en introduction générale et plusieurs fois par la suite, l'objectif initial du projet est le développement d'un prototype d'analyse de terrain constitué d'un dispositif d'adsorption, de thermo-désorption puis de quantification (par chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse) de dioxines/furanes présents dans les émissions d'usine d'incinération de déchets. L'étude de l'adsorption de ces composés sur différents adsorbants dans le but de dégager des couples adsorbants/adsorbats possédant la plus fine sélectivité possible a été envisagée. Ceci a déjà fait l'objet de différentes études avec notamment les thèses de M. Mercury,[1] L. Bonvalot[2] et plus récemment, la thèse de M. Ben Abda,[3] axée sur l'adsorption de dioxines/furanes en phase liquide sur des matériaux zéolithiques essentiellement. Cette thèse est quant à elle axée sur l'élaboration de matériaux adsorbants (cf. **chapitre II**), leur mise en forme (cf. **chapitre III**) et l'étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes en phase gaz. Pour rappel, l'adsorption en phase gaz est réalisée avec des polychlorobenzènes et non avec les dioxines elles-mêmes pour des raisons de sécurité liées à la toxicité de certains de ces composés. En outre, l'appareil utilisé (thermobalance Setaram TG92®) n'est pas équipé pour travailler directement avec les dioxines/furanes. A cause des raisons détaillées dans le **chapitre I**, les dioxines/furanes ont été substitués par des polychlorobenzènes : le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène. L'adsorption de ces trois composés sur l'ensemble des matériaux adsorbants n'a pu être réalisée faute de temps. En effet, les cinétiques d'adsorption de ces composés sont très longues en raison de leurs faibles pressions de vapeur saturante limitant ainsi la réalisation des tests. Une panne de l'équipement survenue en troisième année de thèse a compromis d'avantage l'avancée de ces études. L'ensemble des tests réalisés à ce jour sont détaillés dans la partie 3) de ce chapitre.

1) Généralités sur l'adsorption sur les matériaux poreux

1.1) Définition du phénomène d'adsorption

C'est en 1777 que le phénomène d'adsorption fut découvert par Fontana et Scheele suite à la découverte du fait qu'un charbon calciné puis refroidi était capable de stocker de grandes

quantités de gaz. Puis, ce n'est seulement qu'en 1814 que des études plus approfondies ont été effectuées par De Saussure. Ses études ont révélé que chaque gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'un dégagement de chaleur. Mitscherlich introduisit en 1843 la notion de volume poreux et surface spécifique, ce qui fut décisif pour la suite puisque ces deux caractéristiques du matériau adsorbant sont déterminantes pour le phénomène d'adsorption. Le terme « adsorption » fut employé la première fois en 1881 par Kayser désignant la « fixation » d'espèces adsorbables (liquide ou gaz appelé adsorbat) à la surface du matériau adsorbant.[4]

L'adsorption de gaz sur la surface d'un solide est un phénomène général, spontané et exothermique. Elle se traduit plus précisément par une augmentation[5] ou un enrichissement de matière (présence d'adsorbat) à la surface de l'adsorbant. Dans cette région de l'espace, la concentration en molécules augmente, formant généralement une phase liquide dans laquelle les espèces chimiques gardent leurs spécificités. Ce phénomène est d'une grande importance technologique. En effet, de nombreux domaines sont concernés puisque les adsorbants peuvent être utilisés à grande échelle comme dessiccants, catalyseurs ou supports de catalyseurs. D'autres sont utilisés pour la séparation de gaz, la purification de liquide, le contrôle de la pollution ou encore pour la protection respiratoire (masques à gaz).[6]

1.2) Interactions régissant le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption ne doit pas être confondu avec le phénomène d'absorption. L'adsorption fait référence aux phénomènes de surface alors que l'absorption indique une pénétration de l'espèce dans la matrice du solide. Ces travaux s'axent exclusivement sur le phénomène d'adsorption. Dans certains cas, il est difficile, voire impossible de faire la distinction entre l'adsorption et l'absorption, le concept de sorption englobant les deux phénomènes est alors employé.

Le phénomène d'adsorption est divisé en deux familles :

- ✓ **L'adsorption chimique** (ou chimisorption) où il y a formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques). Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 100 à 400 kJ/mol et il y a modification des propriétés du solide. Ainsi, ce type d'adsorption ne peut pas être utilisé pour caractériser finement les propriétés texturales des matériaux poreux. Le phénomène de chimisorption intervient, par exemple, dans le mécanisme des

réactions catalytiques hétérogènes telle que l'adsorption d'oxyde de soufre sur de l'oxyde de cuivre conduisant à la formation de sulfate de cuivre.[7]

- ✓ **L'adsorption physique** (ou physisorption) s'effectue sans formation de liaisons chimiques. C'est le phénomène le plus courant qui se produit dans les procédés de séparation par adsorption. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature intermoléculaires purement physiques (forces de type van der Waals et forces électrostatiques) et mettent en jeu des énergies plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption (< 100 kJ/mol). De ce fait, une augmentation de la température ou une diminution de la pression de la phase gazeuse peut provoquer la désorption des molécules adsorbées.

Dans le cas de l'application visée, il est nécessaire de garder intact les molécules adsorbées pour permettre leur analyse par spectrométrie de masse après désorption. Ainsi, il est important que le phénomène d'adsorption mis en jeu dans nos études soit de nature physique uniquement. Ainsi, seul ce phénomène sera par la suite abordé.

L'adsorption met en jeu deux types d'interaction, à savoir, les interactions adsorbant/adsorbat et les interactions adsorbat/adsorbat, comme représentées sur la **Figure IV-1**.

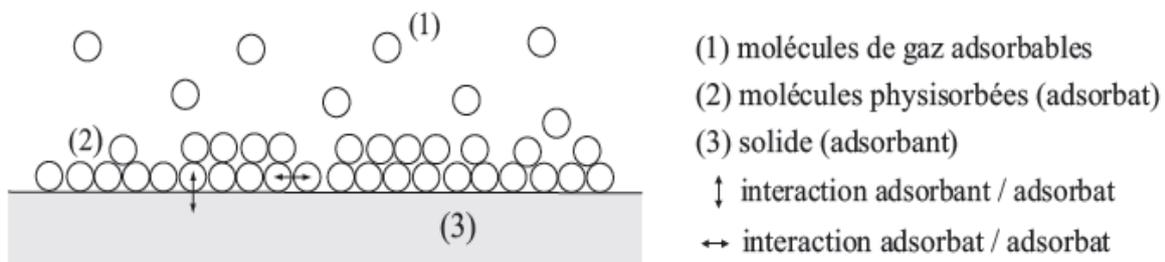


Figure IV-1 : Schéma de l'adsorption physique de l'adsorbat sur l'adsorbant

La physisorption peut donner lieu à une adsorption multicouche, les molécules adsorbées à la surface du solide interagissant avec celles de la phase gazeuse pour former plusieurs couches de molécules adsorbées.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules d'adsorbat, atteint son équilibre en général relativement rapidement (quelques minutes à quelques heures). Dans le cas des adsorbants microporeux, l'équilibre peut être atteint après des durées très longues

(plusieurs jours) en raison du ralentissement de la diffusion des molécules d'adsorbat dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules d'adsorbat. La diffusion de ces dernières dépend également de leur pression de vapeur saturante. Plus cette pression sera faible (ce qui est le cas des molécules de polychlorobenzènes et de dioxines/furanes), plus les durées de diffusion seront importantes.

1.3) Isothermes d'adsorption/désorption

La description et la caractérisation physique d'un adsorbant utilisent des grandeurs telles que la surface spécifique, le volume poreux ou encore la distribution en taille de pores.

Pour cela, des isothermes d'adsorption/désorption de molécules sondes (diazote, argon...) traduisant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative sont utilisées.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure des isothermes peut être différente. Six types d'isotherme sont répertoriés par l'IUPAC[8–10] comme représentées sur la **Figure IV-2**.

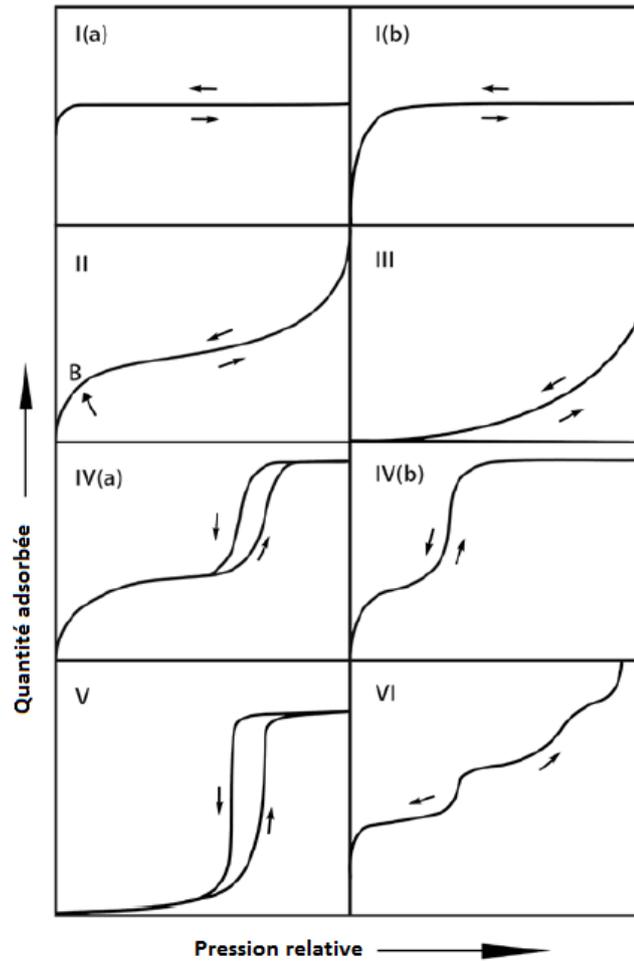


Figure IV-2 : Représentation de l'allure des six isothermes d'adsorption/désorption répertoriées dans la classification de l'IUPAC[8]

- ✓ Les **isothermes** de type **I** correspondent à l'adsorption en phase gazeuse sur des solides microporeux. Elle est typique de l'adsorption monocouche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. C'est le cas le plus fréquemment rencontré pour les zéolithes, les MOFs et les charbons actifs. Les isothermes de ce type traduisent une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. Une diminution du diamètre des micropores se traduit à la fois par l'augmentation de l'énergie d'adsorption et une diminution de la pression relative à laquelle le remplissage du volume microporeux se produit. Le domaine étroit de pression relative nécessaire pour atteindre le plateau est une indication de la répartition étroite en taille de pores. Le fait que ce plateau soit quasiment horizontal indique que la surface externe est très faible. Les isothermes de type **I(a)** sont caractéristiques des matériaux possédant des micropores de taille inférieure à 1 nm alors que les isothermes de type **I(b)** concerne les matériaux ayant un diamètre de pores plus

important (jusqu'à 2,5 nm). Les matériaux mésoporeux possédant des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 2,5 nm sont donc de type **I(b)**.

- ✓ Les **isothermes** de type **II** résultent d'une adsorption multicouches sur une surface ouverte et sont caractéristiques des matériaux non poreux et macroporeux.
- ✓ Les **isothermes** de type **III**, présentant une courbure convexe, sont rares et caractérisent des interactions adsorbat/adsorbant très faibles.
- ✓ Les **isothermes** de type **IV** sont plus courantes et sont caractéristiques des matériaux mésoporeux. Il en existe deux types. Les isothermes de type **IV(a)** présentent un phénomène d'hystérèse qui apparaît quand le diamètre des pores excède une valeur critique qui dépend du système d'adsorption et de la température. Pour l'adsorption de diazote ou d'argon, l'hystérèse apparaît si le diamètre est supérieur à environ 4 nm. Les isothermes de type **IV(b)** concernent les matériaux dont le diamètre des mésopores est inférieur à la valeur critique. Ces isothermes sont totalement réversibles et sont généralement observées pour des mésopores coniques et cylindriques fermées à une extrémité.
- ✓ Les **isothermes** de type **V**, présentant une courbure convexe, sont, à l'instar des isothermes de type III, assez rares. Elles indiquent une interaction adsorbat/adsorbant très faible. L'apparition d'un palier avec hystérèse est reliée à la présence de mésopores et donc au phénomène de condensation capillaire.
- ✓ Les **isothermes** de type **VI** ou isothermes à marches sont dues à un processus d'adsorption multicouches.

1.4) Adsorption de polychlorobenzènes sur les matériaux poreux

L'étude des phénomènes d'adsorption fournit des données physiques telles que des cinétiques et des isothermes d'adsorption mais également des données thermodynamiques comme des enthalpies d'adsorption et des variations d'entropie de l'adsorbat. L'étude thermodynamique rigoureuse des processus d'adsorption est délicate et ne sera pas décrite dans ce travail.

Dans la littérature, les données d'adsorption des polychlorobenzènes sur des matériaux carbonés sont nombreuses alors que les données d'adsorption de ces composés dans des matériaux inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques sont plus rares.

1.4.1) Adsorption sur matériaux carbonés

Guo *et al.* ont étudié l'effet de différents traitements de carbones activés sur l'adsorption en lit fixe du chlorobenzène.[11] Les différents traitements (séchage à l'air à 110 °C durant 24 heures, séchage sous diazote à 900 °C durant 2 heures, immersion dans une solution d'acide nitrique à 6 mol/L à 20 °C durant 2 heures, immersion dans une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % en masse à 20 °C durant 12 heures, immersion dans une solution d'ammoniac à 30 % en masse à 20 °C durant 12 heures) ont été réalisés sur le carbone activé commercial. Leurs résultats montrent que le chlorobenzène est à la fois chimi- et physisorbé avec une proportion de 13 et 87 % de la quantité totale adsorbée, respectivement. Ils ont également mis en évidence que l'adsorption du chlorobenzène était grandement impactée par les propriétés texturales (surface spécifique BET principalement) du carbone activé. En effet, la quantité de chlorobenzène adsorbée varie de 15,1 à 123,4 mg/g pour des carbones activés possédant des surfaces BET de 118 et 1233 m²/g, respectivement. Il en est de même avec l'évolution du volume microporeux. Ainsi, la taille des micropores du carbone activé et plus spécifiquement le volume microporeux, contrôle l'adsorption du chlorobenzène en déterminant la quantité totale adsorbée, ce qui est en accord avec d'autres études précédentes.[12, 13] Par ailleurs, ces auteurs ont montré que par la modification chimique de la surface de l'adsorbant, la présence de groupements basiques favorise l'adsorption de chlorobenzène alors que les groupements acides (carboxyliques) réduisent l'adsorption de ce composé.

Une étude menée par Hsu *et al.* concernant l'adsorption de composés organiques volatils chlorés (cycliques et non cycliques dont le chlorobenzène) sur carbone activé a mis en évidence l'influence du nombre d'atomes de chlore de l'adsorbat sur les capacités d'adsorption.[14] Leurs résultats montrent que l'adsorption de composés chlorés non cycliques augmente avec le nombre d'atomes de chlore et donc avec le poids moléculaire de l'adsorbat. Ils n'ont, par ailleurs, pas constaté de différence de capacité d'adsorption pour des adsorbats présentant le même nombre d'atomes de chlore mais avec la présence ou non de doubles liaisons. Ils en ont ainsi déduit que l'influence du poids moléculaire de l'adsorbat était plus importante que la présence ou non de doubles liaisons. A $p/p^{\circ} = 0,5$, la capacité d'adsorption du chlorobenzène est d'environ 325 mg/g.

Bell *et al.* ont quant à eux travaillé sur l'adsorption de composés aromatiques chlorés tels que le chlorobenzène, le 2-chlorotoluène, le 1,3-dichlorobenzène et le 2-chloroanisole en tant que molécules dite « modèles » de dioxines sur des carbones activés.[15] Cette équipe a

étudié l'effet de la modification de la surface (oxydation et réduction) sur l'adsorption *via* des études thermodynamiques. A de faibles concentrations en adsorbat, le facteur important qui influence l'adsorption est l'interaction adsorbat/adsorbant. Les énergies d'activation sont fonction du recouvrement de surface de l'adsorbant par l'adsorbat. Il s'avère que l'enthalpie augmente avec le recouvrement de surface de l'adsorbant en raison des interactions π - π des cycles benzéniques plans confinées dans la microporosité. Ils ont également étudié l'influence de la température sur les propriétés d'adsorption à saturation. Les capacités d'adsorption du 1,3-dichlorobenzène sur un carbone activé possédant un volume microporeux de $0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$ diminuent de presque un facteur deux (400 mg/g à 280 mg/g) lorsque la température augmente de 135 à $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Des travaux sur l'étude de l'adsorption de vapeur de benzène/chlorobenzène sur un adsorbant de type polystyrène montrent que les capacités d'adsorption sont similaires à celles obtenues pour les adsorbants de type carbone activé.[16] L'adsorption de vapeurs pures (benzène et chlorobenzène seuls) montre une capacité d'adsorption plus importante pour le chlorobenzène (475 mg/g représentant $4,2 \text{ mmol/g}$) que pour le benzène (245 mg/g représentant $3,1 \text{ mmol/g}$) à la même température ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) et à la même pression (environ $0,3 \text{ kPa}$). L'adsorption simultanée des deux vapeurs a également été réalisée. Il s'avère qu'il y a compétition d'adsorption entre le benzène et le chlorobenzène sur l'adsorbant de type polystyrène avec cette fois-ci moins de chlorobenzène adsorbé par rapport au benzène. Sur la totalité des vapeurs adsorbées (benzène et chlorobenzène) presque 70% correspondent au benzène et le reste au chlorobenzène.

Yan *et al.* ont utilisé du graphène oxydé (GO) en tant qu'adsorbant efficace de composés tels que l'aniline, le nitrobenzène et le chlorobenzène pour la dépollution de l'eau.[17] Un modèle semi-quantitatif basé sur les caractéristiques texturales a été proposé dans le but de décrire le comportement intrinsèque de l'adsorption de ces polluants dans du GO. Les coefficients du modèle traduisent que les interactions préférentielles entre le GO et les polluants sont de nature hydrophobe (π - π stacking par exemple) et ont lieu entre les polluants et les zones graphitisées (non oxydées et oxydées) du GO. En ce qui concerne le chlorobenzène plus particulièrement, les capacités d'adsorption en phase liquide à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ varient de 25 à 45 mg/g pour les GO suivant leurs degrés d'oxydation et leurs surfaces spécifiques. C'est l'évolution de ces dernières qui aurait le plus d'impact sur les capacités d'adsorption avec une évolution vers de plus grandes capacités d'adsorption lorsque ces surfaces spécifiques augmentent (45 mg/g de chlorobenzène adsorbé pour une surface spécifique de $750 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ji *et al.* ont étudié l'adsorption en phase liquide de composés aromatiques tels que le phénol, le 1,3-dichlorobenzène et le 1,3-dinitrobenzène sur un matériau de type carbone microporeux, réplique carbonée de la zéolithe FAU.[18] Les propriétés d'adsorption de ce matériau ont été comparées à celles obtenues avec l'utilisation de graphite non poreux, de nanotubes de carbone et de deux carbones activés commerciaux. Les résultats de leur étude montrent que le carbone microporeux synthétisé présente une affinité d'adsorption élevée (comparable ou supérieure à celle obtenue pour les charbons actifs et les nanotubes de carbone) pour les trois adsorbats, et révèlent des cinétiques d'adsorption (équilibre atteint en moins de 3 heures) et de désorption rapides avec une réversibilité complète pour l'adsorption du phénol. Ces propriétés d'adsorption ont été attribuées à la grande surface hydrophobe ainsi qu'à la porosité ouverte et interconnectée de forme régulière de la structure microporeuse carbonée. Dans le cas du 1,3-dichlorobenzène, la capacité d'adsorption en phase liquide (à une concentration d'équilibre de 10^2 mmol/L) est de 112 mg/g pour le carbone microporeux.

1.4.2) Adsorption sur matériaux inorganiques et hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux inorganiques et les hybrides organiques-inorganiques sont des adsorbants largement utilisés pour l'adsorption de molécules organiques linéaires, cycliques et aromatiques. L'adsorption de composés aromatiques chlorés sur ce type de matériaux est moins étoffée dans la littérature par rapport aux composés carbonés.

Zou *et al.* ont réalisé une étude sur la dépollution de solutions aqueuses contenant des polluants de type aromatique tels que le benzène, le toluène et le chlorobenzène grâce à un composite constitué de zéolithe de type structural LTL (zéolithe L) et de fibres de chanvre.[19] Ils ont montré que le composite zéolithe-chanvre présentait un degré de dépollution élevé (80 %) ainsi que des hautes valeurs de flux avec 19,3, 20,9 et 19,9 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ pour le benzène, le toluène et le chlorobenzène, respectivement. Les capacités d'adsorption sont croissantes et suivent l'ordre suivant : fibres de chanvre (1 mg/g) < composite fibres de chanvre-zéolithe L (54 mg/g) < zéolithe L (147 mg/g). En outre, le composite zéolithe-chanvre semble montrer des flux d'eau plus élevés (meilleure diffusion) que ceux de la zéolithe pure. Ces meilleures performances pour le composite se traduisent, comme mentionné précédemment, par une capacité d'adsorption améliorée (par rapport à la fibre seule) et également par une capacité de séparation plus importante (par rapport à la fibre et la zéolithe seules).

Hernandez *et al.* ont étudié l'adsorption de composés chlorés tels que le chlorobenzène, le chloroforme et le tétrachlorométhane sur la zéolithe de type **HEU** (Clinoptilolite) naturelle, synthétique et désaluminée et sur de la silice mésoporeuse dopée à l'argent.[20] Ils ont constaté que les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour la silice pure et dopée à l'Ag peuvent être simulées par l'équation d'adsorption de Freundlich. Dans le cas de la zéolithe désaluminée clinoptilolite, seul le substrat soumis à un traitement intense à l'acide chlorhydrique a pu être ajusté pour ce modèle d'adsorption. Les valeurs de l'énergie d'adsorption des adsorbats chlorés sur la silice pure et dopée à l'Ag sont plus faibles que celles concernant la clinoptilolite soumise à un traitement intense à l'acide chlorhydrique.

Une équipe coréenne a étudié les propriétés d'adsorption en phase liquide (dans du 1,3,5-triisopropylbenzène) à 25 °C de composés aromatiques chlorés (chlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 2-chlorotoluène et 2-chloroanisole) sur des matériaux de type MOF et plus précisément sur les MOFs **MIL-125(Ti)**, **MIL-125(Ti)_NH₂**, **UiO-66(Zr)**, **MIL-101(Cr)** et **HKUST-1(Cu)**. [21] Le MOF **MIL-125(Ti)_NH₂** a révélé une capacité d'adsorption du chlorobenzène la plus élevée à 0,1 M, alors que le MOF **MIL-101(Cr)** a montré une plus forte adsorption à 1,0 M. En effet, à la concentration initiale de 0,1 M, le classement suivant est constaté pour les capacités d'adsorption du chlorobenzène : **MIL-125(Ti)_NH₂** (24,9 % en masse) > **UiO-66(Zr)** (22,3 % en masse) > **MIL-125(Ti)** (20,1 % en masse) > **HKUST-1(Cu)** (16,3 % en masse) > carbone activé (9,6 % en masse) > **MIL-101(Cr)** (8,5 % en masse). A de plus forte concentration (1,0 M), ce classement est complètement modifié et le MOF **MIL-101(Cr)** présente la capacité d'adsorption la plus importante avec une capacité d'adsorption évaluée à 59,3 % en masse. Les tendances sont identiques pour le 1,3-dichlorobenzène et les capacités d'adsorption sont proches de celles obtenues avec le chlorobenzène. Les capacités d'adsorption obtenues sont significativement plus élevées que celles obtenues sur les carbones activés dans les mêmes conditions. Les données d'adsorption et les cinétiques ont été simulées par le modèle cinétique de Langmuir et de pseudo-second ordre, respectivement. Il s'avère que les constantes de vitesse d'adsorption augmentent avec la température et montrent une dépendance avec la taille d'ouverture de la fenêtre des pores et la fonctionnalité de surface du MOF.

Le **Tableau IV-1** résume les différentes études publiées concernant l'adsorption de polychlorobenzènes sur différents matériaux poreux.

Tableau IV-1 : Récapitulatif de travaux référencés dans la littérature concernant l'adsorption de polychlorobenzènes sur des matériaux poreux

Adsorbants	Adsorbats	Techniques	Conditions	Capacités d'adsorption	Références
Adsorbants organiques					
Carbones activés (a)	Chlorobenzène	Thermogravimétrie	20 °C Phase gaz (N ₂)	15-123 mg/g à saturation suivant la surface BET (118 et 1233 m ² /g respectivement)	[11]
Carbone activé (b)	Composés organiques volatils dont le chlorobenzène	Thermogravimétrie	Température ambiante Phase gaz (N ₂)	325 mg/g à $p/p^{\circ} = 0,5$	[14]
Carbones activés (c)	Composés aromatiques chlorés dont le chlorobenzène et le 1,3-dichlorobenzène	Thermogravimétrie	Différentes températures : 80, 100, 120, 150 et 180 °C Phase gaz	Entre 280 et 390 mg/g (1,3-dichlorobenzène) suivant la température (180 et 135 °C respectivement)	[15]
Polystyrène	Benzène et chlorobenzène	Thermogravimétrie (Microbalance Sartorius)	30 °C Phase gaz	390 mg/g à saturation (chlorobenzène)	[16]
Graphène oxidé	Composés aromatiques dont le chlorobenzène	Spectrométrie UV-Visible	25 °C Phase liquide	45 mg/g pour une surface spécifique de l'adsorbant de 750 m ² /g	[17]
« Zeolite-Templated Carbon » (ZTC), carbone microporeux grâce à l'utilisation de la zéolithe NaY (type FAU) comme « template »	Composés aromatiques dont le 1,3-dichlorobenzène	Spectrométrie UV-Visible	Phase liquide	112 mg/g à saturation	[18]

Adsorbants inorganiques					
Composite zéolithe L (type LTL)-fibres de chanvre	Composés aromatiques dont le chlorobenzène	Spectrométrie infrarouge et Ultra Violet	Température ambiante Phase liquide	Zéolithe L : 147 mg/g Fibre de chanvre : 1 mg/g Composite zéolithe L-fibre de chanvre : 54 mg/g	[19]
Zéolithe Clinoptilolite de type HEU et silice microporeuse dopée à l'Ag	Composé chlorés dont le chlorobenzène	Chromatographie phase inverse couplée à un conductimètre thermique	Différentes températures : entre 125 et 200 °C Phase gaz	A 100 torr (133 mbar) et 125 °C, sur la clinoptilolite -naturelle : 14,6 mg/g -désaluminée 1 (5 cycles dans solution HCl 0,5 M) : 8,4 mg/g - désaluminée 2 (17 cycles dans solution HCl 0,5 M) : 16,5 mg/g	[20]
Adsorbants hybrides organiques/inorganiques					
MOFs : MIL-125 , MIL-125(Ti)_NH₂ , UiO-66 , MIL-101 et HKUST-1(Cu)	Composés chloroaromatiques dont le chlorobenzène et le 1,3-dichlorobenzène	Chromatographie phase gaz	25 °C Phase liquide	A 1,0 M (au départ) : MIL-101(Cr) : 51,1 % (en masse) MIL-125(Ti) : 43,3 % (en masse) MIL-125(Ti)_NH₂ : 40,1 % (en masse) UiO-66(Zr) : 29 % (en masse)	[21]

- (a) Les adsorbants (au nombre de 8) sont commerciaux. Différents traitements (au NH₃, HNO₃, et H₂O₂ notamment) ont été imposés à l'un d'entre eux.
 (b) L'adsorbant est préparé par conversion d'une huile provenant d'un arbuste appelé « *Jatropha curcas* » provenant de la famille des Euphorbiaceae originaire du Brésil.
 (c) L'adsorbant est commercial et utilisé tel quel, avec un traitement à l'acide nitrique (oxydation) et un traitement sous flux d'hydrogène (réduction).

D'autres études d'adsorption de polychlorobenzènes sur d'autres types d'adsorbants tels que des oxydes,[17] des métaux,[22, 23] des semiconducteurs,[24] entre autres, sont également référencés dans la littérature mais ne feront pas l'objet de discussions dans cette thèse.

2) Adsorbants et adsorbats utilisés pour l'adsorption en phase gaz de polychlorobenzènes

2.1) Les adsorbants

Les adsorbants zéolithiques et de type MOF utilisés (présentés dans le **chapitre II**) pour l'adsorption de polychlorobenzènes accompagnés de leurs caractéristiques nécessaires pour l'interprétation des données liées à l'adsorption de polychlorobenzènes sont listés dans les **Tableaux IV-2 et IV-3** ci-après.

Tableau IV-2 : Caractéristiques des adsorbants zéolithiques utilisés pour l'adsorption de polychlorobenzènes (formules et masses molaires des mailles déshydratées idéalisées et rapports molaires Si/Al)

Zéolithes	Formules des mailles idéalisées, formes déshydratées (a)	Rapports molaires Si/Al (a)	Masses molaires des mailles déshydratée (g/mol)	Références commerciales / protocoles de synthèse
Type structural FAU				
NaX microcristaux	Na ₈₇ [Al ₈₇ Si ₁₀₅ O ₃₈₄]	1,2	13440,8	Sigma-Aldrich®
NaX nanocristaux	Na ₇₅ [Al ₇₅ Si ₁₁₇ O ₃₈₄]	1,5	13174,1	[25]
EMC-1 microcristaux	Na ₃₉ [Al ₃₉ Si ₁₅₃ O ₃₈₄]	3,9	12389,7	[26]
Type structural EMT				
EMT nanocristaux	Na ₄₅ [Al ₄₅ Si ₅₁ O ₁₉₂]	1,1	6798,7	[27]
EMC-2 microcristaux	Na ₁₉ [Al ₁₉ Si ₇₇ O ₁₉₂]	4,0	6183,9	[28]
Type structural *BEA				
bêta-Na	H ₃ Na ₂ [Al ₅ Si ₅₉ O ₁₂₈]	13	3845,0	Clariant®
bêta microcristaux	H ₆ [Al ₆ Si ₅₈ O ₁₂₈]	10	3844,77	[29]
	H ₁ Na ₄ [Al ₅ Si ₅₉ O ₁₂₈] échangée au NaCl	12	3932,83	
bêta nanocristaux	H ₅ Na ₁ [Al ₆ Si ₅₉ O ₁₂₈]	10	3894,9	[29]
	H ₁ Na ₄ [Al ₅ Si ₅₉ O ₁₂₈] échangée au NaCl	12	3932,8	
bêta « purement » silicique	Si ₆₄ O ₁₂₈	∞	4778,9	Protocole laboratoire

(a) Déterminé(e)s par spectrométrie de fluorescence X

Tableau IV-3 : Caractéristiques des adsorbants de type MOF utilisés pour l'adsorption de polychlorobenzènes (formules et masses molaires des mailles déshydratées théoriques)

MOFs	Formules des mailles théoriques, formes déshydratées	Masses molaires des mailles déshydratées (g/mol)	Protocoles expérimentaux
CPO-27(Ni)	$Ni_{18}(dhtp)_9$ dhtp = 2,5-dihydroxotéréphtalate	2803,4	[30]
MIL-101(Cr)	$Cr_{816}O_{272}F_{272}(bdc)_{816}$ bdc=téréphtalate	185866,0	[31]
UiO-66(Zr)	$Zr_{24}O_{24}(bdc)_{24}$ bdc=téréphtalate	6512,1	-[32] & [33] pour les synthèses -[34] pour les activations
ZIF-8(Zn)	$Zn_{12}(mIm)_{24}$ mIm=2-méthylimidazolate	2730,9	[35]

Les MOFs **UiO-67(Zr)** et **UiO-67(Zr)_bpydc** ne sont pas présents dans ce tableau car il n'ont pas pu être testés en adsorption de polychlorobenzènes en raison de la panne de la thermobalance TG92 (évoquée en introduction de ce chapitre et ci-après) survenue avant la fin des tests d'adsorption.

Les masses molaires de chaque adsorbant permettront de calculer le nombre de molécules d'adsorbat par maille de zéolithe/MOF.

2.2) Les adsorbats

Comme précisé précédemment l'adsorption en phase gaz est réalisée avec le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène comme adsorbats. Le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène ont été choisis en raison de la position des d'atomes de chlore sur le noyau aromatique pour simuler/singer les molécules de 2,3-DCDD et de 1,2,3,4-TCDD, respectivement. Ce sont ces deux dioxines (2,3-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) en particulier qui avaient été sélectionnées lors des études précédentes axées sur l'adsorption en phase liquide. La 2,3-DCDD avait été sélectionnée en raison de ces dimensions similaires (en partie) à la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD). La 1,2,3,4-TCDD avait été sélectionnée due à sa présence en quantité plus importante dans les émissions d'usine d'incinération de

déchet. Le 1,3-dichlorobenzène a par la suite été envisagé en tant qu'isomère du 1,2-dichlorobenzène dans le but d'étudier une éventuelle influence de la position des atomes de chlore sur les propriétés d'adsorption.

En raison d'une panne de l'appareillage TG 92 (Setaram®) survenue au cours de la troisième année de thèse, l'étude de l'adsorption de la molécule de 1,3-dichlorobenzène n'a pu être réalisée. Ainsi, en mode dynamique (utilisation de l'appareillage TG 92), seule l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène a pu être réalisée sur la quasi-totalité des matériaux adsorbants (sauf les MOFs **UiO-67(Zr)** et **UiO-67(Zr)_bpydc**). L'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène a quant à elle été réalisée en mode statique (utilisation de dessiccateur) sur certains matériaux adsorbants tels que la zéolithe de type **FAU (NaX)** et le MOF **MIL-101(Cr)**. A titre comparatif, l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène a également été réalisée en mode statique dans les mêmes conditions et sur les mêmes matériaux adsorbants que pour l'étude de l'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène (zéolithe de type **FAU (NaX)** et MOF **MIL-101(Cr)**).

3) Cinétiques d'adsorption de polychlorobenzènes en phase gaz

3.1) Caractéristiques d'adsorption

La quantification de l'adsorption de molécules en phase gaz sur des matériaux poreux peut être déterminée pour chaque matériau adsorbant par la mesure de la quantité adsorbée à saturation (**Equation IV-1**). Cette quantité adsorbée à saturation peut être exprimée en mg/g ou en mmol/g. Dans ce dernier cas, il suffira de diviser la valeur obtenue lors de l'**Equation IV-1** par la masse molaire de l'adsorbat correspondant.

$$\text{Quantité adsorbée à saturation} = \frac{m_{(\text{saturation})}}{m_{(\text{adsorbant activé})}} \quad \text{Equation IV-1}$$

Avec : $m_{(\text{saturation})}$, la masse d'adsorbat adsorbé à saturation (en mg),
 $m_{(\text{adsorbant activé})}$, la masse d'adsorbant activé, c'est-à-dire ayant subi un traitement thermique adapté à sa stabilité pour l'élimination des molécules d'eau notamment (en g).

Le nombre de molécules d'adsorbat par maille (Mm) peut ensuite être calculé grâce à l'**Equation IV-2**.

$$Mm = \frac{m_{(saturation)}}{m_{(adsorbant\ activé)}} \times \frac{M_{(maille)}}{M_{(adsorbat)}}$$

Avec : $m_{(saturation)}$, la masse d'adsorbat adsorbé à saturation (en g),
 $m_{(adsorbant\ activé)}$, la masse d'adsorbant activé (en g),
 $M_{(maille)}$, la masse molaire d'une maille de l'adsorbant (en g/mol),
 $M_{(adsorbat)}$, la masse molaire de l'adsorbat considéré (en g/mol).

Les volumes de maille des différents adsorbants utilisés au cours de cette thèse varient fortement d'un matériau à un autre (cas du MOF **MIL-101(Cr)** qui possède un volume de maille cinquante fois supérieur à celui de la zéolithe de type **FAU** par exemple). Ainsi, dans le but de tirer des conclusions représentatives et surtout comparables, chaque résultat d'adsorption sera rapporté à un même volume de matériau de 1000 \AA^3 et donc évalué en terme de nombre de molécules d'adsorbat/ 1000 \AA^3 .

3.2) Adsorption du 1,2-dichlorobenzène

L'ensemble des tests d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène décrits dans cette partie ont été réalisés grâce à la thermobalance TG 92 de Setaram® dont le principe est expliqué en **Annexe 2**. Les résultats d'adsorption se présentent sous la forme de cinétiques (quantité adsorbée = f (durée)) réalisées à une pression relative $p/p^\circ = 0,5$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'incertitude sur les valeurs des capacités d'adsorption a été estimée à 5 % grâce à une étude de répétabilité.

En raison de la présence de liant organique dans certains échantillons mis en forme et dans un souci de comparaison, tous les échantillons zéolithiques (poudres et billes) et la résine XAD-2 ont été activés à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 4 heures pour éliminer au maximum l'eau physisorbée. Une étude a été réalisée au préalable et a montré qu'à cette température l'élimination du maximum d'eau physisorbée sans dégradation du liant organique (stable jusqu'à $240 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air, cf. analyse thermique correspondante dans le **chapitre III**) est possible.

En ce qui concerne les MOFs, les températures d'activation ont été déterminées au cas par cas en fonction de leur stabilité thermique. Ces températures sont spécifiées lors de l'interprétation des cinétiques obtenues.

Pour chaque matériau adsorbant étudié, les capacités et les cinétiques d'adsorption seront discutées. Ces deux paramètres sont importants, toutefois, dans le cas de l'application de terrain visée, la cinétique d'adsorption semble être le facteur à privilégier. En effet, les

dioxines/furanes sont présents à l'état de traces en sortie d'usine d'incinération de déchets. Ainsi, sauf cas exceptionnel (incident), les quantités adsorbées en sortie de cheminée n'atteindront jamais l'ordre de grandeur des mg/g obtenus lors de la saturation des adsorbants étudiés. De plus, la durée de l'échantillonnage prévu pour le dispositif de terrain est de six à huit heures (d'après la norme EN 1948-1 mentionnée dans le **chapitre I**), ce sont donc les premières heures des cinétiques d'adsorption qui sont les plus importantes.

3.2.1) Adsorption sur la résine XAD-2

La résine XAD-2 est un adsorbant de référence couramment utilisé pour l'adsorption de dioxines/furanes et polychlorobiphényles (PCBs) selon la norme EN 1948. Il s'agit d'une résine qui se présente sous forme de billes de copolymère de polystyrène (hydrophobe). Chaque bille est constituée d'une agglomération de microsphères de taille comprise entre 250 et 840 μm . Ce type de matériaux est largement utilisé pour adsorber les polluants organiques dans l'eau et les solvants industriels. Il est caractérisé par une surface spécifique de 300 m^2/g et une large distribution en taille de pores dont le diamètre moyen est de 90 \AA .

Les tests d'adsorption en phase gaz du 1,2-dichlorobenzène sur ce matériau adsorbant ont été réalisés afin de les comparer avec ceux obtenus dans le cas des matériaux zéolithiques et de type MOF. La **Figure IV-3** présente la cinétique d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène obtenue sur cette résine XAD-2.

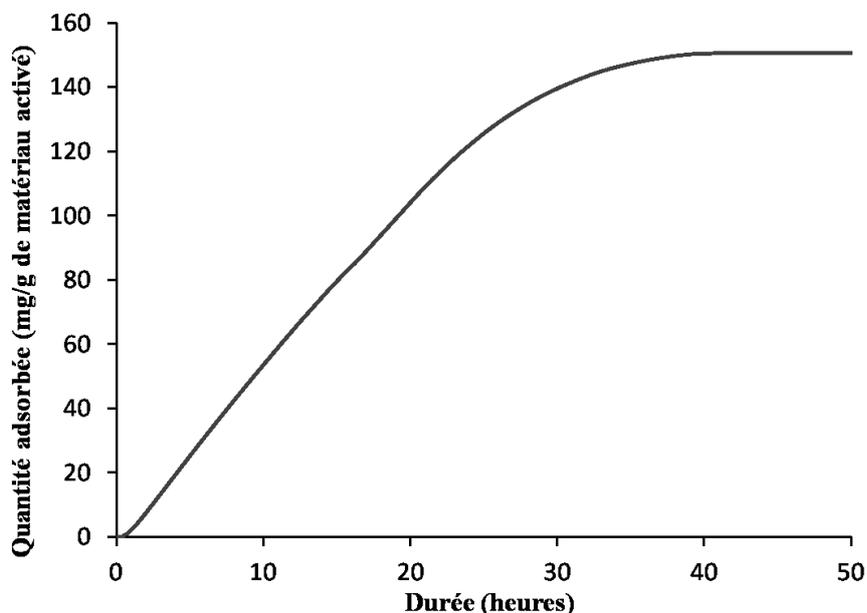


Figure IV-3 : Cinétique d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur la résine XAD-2

Les valeurs relatives à l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur cette résine sont regroupées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur la résine XAD-2

Volume poreux total à $p/p^{\circ} = 0,99$ (cm^3/g) (a)	Volume poreux à $p/p^{\circ} = 0,5$ (cm^3/g) (a)	Volume microporeux méthode t -plot (cm^3/g) (a)	Quantité maximale adsorbée	Durée nécessaire pour obtenir la saturation du matériau (heures)
0,66	0,19	0,07	150 mg/g 1,0 mmol/g	40

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

La quantité maximale de molécules de 1,2-dichlorobenzène adsorbée dans la résine XAD-2 à $p/p^{\circ} = 0,5$ est observée au bout de 40 heures (150 mg/g). Ces valeurs constituent nos références et seront donc à comparer avec les valeurs obtenues dans le cas de l'étude des matériaux zéolithiques et de type MOF pour évaluer l'efficacité de ces derniers.

3.2.2) Adsorption sur différentes zéolithes sous forme de poudre

L'adsorption du 1,2-dichlorobenzène a été réalisée sur les trois types structuraux de zéolithe sélectionnés.

3.2.2.1) Influence du type structural

Les zéolithes suivantes sont concernées pour cette étude :

- **microcristaux** de zéolithe NaX (**FAU**) avec un rapport molaire **Si/Al = 1,2**,
- **nanocristaux** de zéolithe **EMT** avec un rapport molaire **Si/Al = 1,1**,
- **microcristaux** de zéolithe bêta-Na (***BEA**) correspondant à la zéolithe commerciale (Clariant®) dont les protons ont été échangés avec des cations sodium (les conditions d'échange sont indiquées dans le **chapitre II**), avec un rapport molaire **Si/Al = 13**.

Les nanocristaux de zéolithe de type **EMT** préparés suivant le protocole de Ng *et al.* ont été utilisés afin de comparer les résultats d'adsorption avec ceux obtenus dans le cas des microcristaux de zéolithe de type **FAU** possédant le même rapport molaire Si/Al (Si/Al = 1,1-1,2). A l'heure actuelle, seuls ces nanocristaux de type **EMT** présentent un rapport molaire Si/Al comparable à celui de la zéolithe NaX. Les cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur la zéolithe NaX (**FAU**), dans les nanocristaux de zéolithe de type **EMT** et dans la zéolithe bêta-Na (***BEA**) sont présentées sur la **Figure IV-4**.

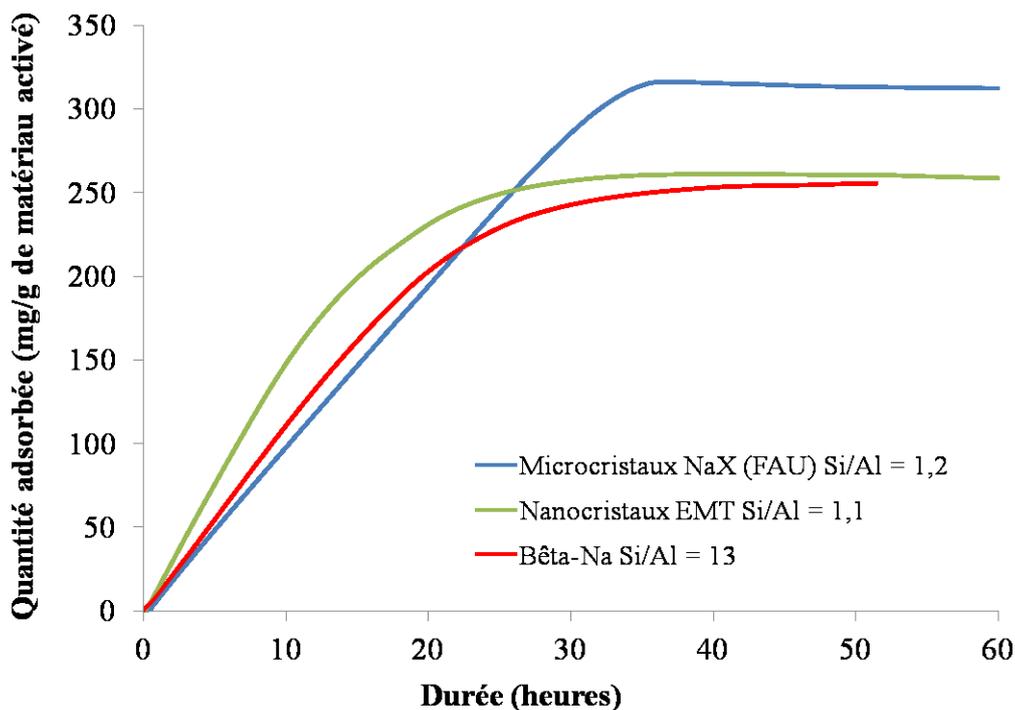


Figure IV-4 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les microcristaux de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les nanocristaux de zéolithe de type EMT (Si/Al = 1,1) et sur la zéolithe bêta-Na commerciale (*BEA, Clariant®, Si/Al = 13)

Les valeurs relatives à l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur ces trois matériaux sont regroupées dans le **Tableau IV-5**.

Tableau IV-5 : Capacités d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les microcristaux de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les nanocristaux de zéolithe de type EMT (Si/Al = 1,1) et sur la zéolithe bêta-Na commerciale (*BEA, Clariant®, Si/Al = 13)

Matériaux adsorbants	Volumes microporeux (cm ³ /g) (a)	Volumes poreux à $p/p^{\circ} = 0,5$ (cm ³ /g) (a)	Quantités adsorbées	Nombres molécules/maille de zéolithe	Nombres molécules /1000 Å ³	Durées nécessaires pour obtenir la saturation du matériau (heures)
			à saturation (mg/g) (mmol/g ; rapport quantité adsorbée/ quantité maximum) (b)			
Microcristaux NaX (FAU) Si/Al = 1,2	0,30	0,30	312 mg/g (2,13 mmol/g ; 0,022)	28,6	2,0	37
Nanocristaux EMT Si/Al = 1,1	0,16	0,30 (c)	259 mg/g (1,76 mmol/g ; 0,013)	12,0	1,7	37
bêta-Na (*BEA, Clariant®) Si/Al = 13	0,17	0,23 (c)	255 mg/g (1,74 mmol/g ; 0,013)	6,8	1,6	38

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

- (b) La quantité totale de 1,2-dichlorobenzène balayée durant la phase d'adsorption, c'est-à-dire, la quantité de 1,2-dichlorobenzène entrant en contact avec l'adsorbant durant la phase d'adsorption peut être estimée suivant l'équation des gaz parfaits (**Equation IV-3**).

$$PV = nRT \quad \text{Equation IV-3}$$

Avec : P , la pression du 1,2-dichlorobenzène, en Pa ($p^\circ = 181,32$ Pa),

V , le volume occupé par le 1,2-dichlorobenzène, en m^3 (correspond au débit mesuré durant toute la phase d'adsorption),

n , la quantité de 1,2-dichlorobenzène (en mol),

R , la constante universelle des gaz parfaits, en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),

T , la température absolue, en kelvin (298 K).

Le nombre de mole n correspondant à la quantité maximale de 1,2-dichlorobenzène pouvant être adsorbée est estimé par cette formule à 5,41 mmol pour les tests d'adsorption sur zéolithes de types **FAU**, **EMT** et ***BEA** pour lesquelles une phase d'adsorption d'environ 37 heures est mesurée. Le rapport de la quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée pour la masse d'adsorbant introduit/quantité maximale de 1,2-dichlorobenzène pouvant être adsorbé a ainsi pu être déterminé pour les trois type structuraux et pour cette étude uniquement.

- (c) A $p/p^\circ = 0,5$, le terme volume poreux est probablement inapproprié dans le cas des nanocristaux puisque celui-ci correspond au volume de gaz adsorbé dans les pores mais également en surface externe. Pour des raisons d'homogénéité avec les microcristaux, ce terme de volume poreux sera toutefois conservé.

Une autre hypothèse, qui peut être discutable, serait que l'adsorbat (diazote) soit mal adapté (à faible pression relative p/p°) au matériau zéolithique nanocristallin constitué de nombreux défauts. L'augmentation de la pression relative jusqu'à $p/p^\circ = 0,5$ permettrait de mieux sonder la porosité expliquant ainsi l'augmentation du volume de gaz adsorbé.

Les résultats résumés dans le **Tableau IV-5** montrent, tout d'abord, que les capacités d'adsorption sont largement supérieures à celles obtenues dans le cas des tests d'adsorption de dioxines (2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) en phase liquide.[1, 3] En effet, les capacités d'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide se situent entre 10 et 100 mg/g (0,040-0,40 mmol/g) de zéolithe activée. Celles mesurées en phase gaz atteignent des valeurs aux alentours de 250-300 mg de 1,2-dichlorobenzène/g de zéolithe activée (1,7-2 mmol/g), ce qui est de cinq à plus de quarante fois plus élevé (en comparant les quantités en termes de mmol/g). Ceci s'explique par des quantités en 2,3-DCDD dans la solution de départ (ordre de la μ mol) bien plus faibles que celles estimées en 1,2-dichlorobenzène dans le flux de gaz vecteur (ordre de la mmol). Récemment, dans le cadre de la thèse de M. Ben Abda[3], la co-adsorption dioxine/solvant (isooctane) a été envisagée, diminuant ainsi les capacités d'adsorption de l'adsorbant et pouvant également expliquer ces différences de capacités d'adsorption.

Le **Tableau IV-6** regroupe les capacités d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène et de l'ortho-xylène sur des matériaux zéolithiques proches de ceux étudiés durant cette thèse. En

effet, à notre connaissance et comme précisé dans la première partie de ce chapitre, peu d'études sur l'adsorption de dichlorobenzène sur les matériaux zéolithiques sélectionnés ont été publiées. Les résultats obtenus sont donc comparés à l'adsorption de molécules proches du composé étudié.

Tableau IV-6 : Capacités d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène et de xylènes sur des matériaux zéolithiques de types FAU, EMT et *BEA

Zéolithes	Molécules adsorbées	Conditions d'adsorption	Capacités d'adsorption	Références
Zéolithe de type FAU				
NaX (Si/Al = 1,2)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^\circ = 0,5$	31,2 % 312 mg/g 2,1 mmol/g	Notre travail
		Simulation Monte-Carlo	31,6 % 316 mg/g 2,1 mmol/g	[36]
NaY (Si/Al = 2,7)	o-xylène (a)	25 °C, 540 Pa ($p/p^\circ = 0,7$)	25,8 % 258 mg/g (b) 2,4 mmol/g	[37]
NaY	xylène	25 °C	24,8 % 248 mg/g (b) 2,3 mmol/g	[38]
EMC-1 (Si/Al = 3,2)	o-xylène (a)	25 °C, 540 Pa	25,5 % 255 mg/g (b) 2,4 mmol/g	[37]
Zéolithe de type EMT				
EMT (Si/Al = 1,1)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^\circ = 0,5$	25,9 % 259 mg/g 1,8 mmol/g	Notre travail
		Simulation Monte-Carlo	24,0 % 240 mg/g 1,6 mmol/g	[36]
EMC-2 (Si/Al = 4,0)	o-xylène (a)	25 °C, 540 Pa	21,1 % 211 mg/g (b) 2,0 mmol/g	[37]
Zéolithe de type *BEA				
bêta-Na (Si/Al = 13)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^\circ = 0,5$	25,5 % 255 mg/g 1,7 mmol/g	Notre travail
	o-xylène (a)	25 °C, 540 Pa	21,0 % 210 mg/g (b) 2,0 mmol/g	[37]

(a) o-xylène = ortho-xylène = $C_6H_4(CH_3)_2$

(b) Les capacités d'adsorption exprimées en mg/g sont obtenues en multipliant par 10 les valeurs exprimées en pourcentage. En effet, $\% = (m_{\text{saturation}}/m_{\text{adsorbant anhydre}}) * 100 = \text{g/g}$

Les quantités adsorbées obtenues expérimentalement pour les trois types structuraux étudiés sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par H. Kirsh pour l'adsorption de l'o-xylène (possédant une structure et une taille (diamètre cinétique = 6,8 Å) relativement proches au 1,2-dichlorobenzène).[37] Bien que les atomes de chlore présents dans la molécule de 1,2-dichlorobenzène doivent, sans conteste, jouer un rôle dans le phénomène d'adsorption, la comparaison avec les résultats obtenus par H. Kirsh pour la molécule d'o-xylène fournissent des premières indications. Les résultats expérimentaux ont également été comparés à ceux obtenus par simulation (méthode de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (MCGC)) réalisée par I. Deroche.[36] Les isothermes d'adsorption simulées sur les zéolithes de types **FAU** et **EMT** révèlent une bonne concordance en termes de capacité d'adsorption.

Les quantités de 1,2-dichlorobenzène adsorbées à saturation montrent que la capacité d'adsorption est plus importante pour la zéolithe de type **FAU** (NaX), que pour la zéolithe de type **EMT** (nanocristaux) et pour la zéolithe bêta-Na (***BEA**, Clariant®). Cela est en accord avec les résultats d'adsorption de dioxines en phase liquide obtenus dans les études précédentes lorsque l'on compare les différents types structuraux. Toutefois, contrairement à ce qui était attendu suite aux résultats de thèse de M. Mercury[1], la zéolithe de type **EMT** de rapport molaire Si/Al similaire à celui de la zéolithe NaX (1,1 pour la zéolithe de type **EMT** et 1,2 pour la zéolithe NaX (**FAU**)) présente une capacité d'adsorption à saturation plus faible. Pour rappel, de meilleures capacités d'adsorption étaient attendues dans le cas de la zéolithe de type **EMT** car les résultats de thèse de M. Mercury avaient montré qu'à même rapport molaire Si/Al, la zéolithe de type **EMT** (Si/Al = 4,0) présentait de meilleures capacités d'adsorption que la zéolithe EMC-1 de type **FAU** (Si/Al = 3,8). Bien que les volumes poreux à $p/p^\circ = 0,5$ soient identiques pour les zéolithes de types **FAU** (NaX) et **EMT** (nanocristaux), cette capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène plus faible dans le cas des nanocristaux de type **EMT** peut s'expliquer par la présence de défauts (Si-OH en surface) pouvant limiter l'adsorption à saturation. Un tel phénomène a déjà été observé par Gueudré *et al.* qui ont étudié l'adsorption du cyclohexane sur des cristaux de zéolithe de type **MFI** (silicalite-1).[39]

En ce qui concerne les cristaux de zéolithe bêta-Na (***BEA**), la capacité d'adsorption à saturation plus faible que la zéolithe NaX (**FAU**) est cohérente avec la différence de volume poreux à $p/p^\circ = 0,5$ (cf. **Tableau IV-5**). En effet, comme montré par l'étude de Guo *et al.* évoquée dans la partie 1.4.1) de ce chapitre,[11] l'adsorption en phase gaz est fortement liée à l'accessibilité aux pores (ouverture des pores) et au volume microporeux.

Afin de comparer des volumes de solide identiques, le nombre de molécules adsorbées à saturation a été rapporté à un volume de 1000 Å³. Les capacités d'adsorption des zéolithes bêta-Na (*BEA) et de type EMT (nanocristaux) sont similaires (cf. **Tableau IV-5**), ce qui peut sembler surprenant au vu de leur volume poreux différents évalué à $p/p^{\circ} = 0,5$. En revanche, la capacité d'adsorption semble directement liée au volume microporeux. Par ailleurs, la différence de capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène entre la zéolithe de type EMT (nanocristaux) et la zéolithe NaX (FAU) peut également s'expliquer par la présence de défauts dans le premier cas mais également par un volume microporeux plus élevé.

Ces données de capacités d'adsorption ne permettent pas de conclure directement quant à l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène dans les micropores ou seulement en surface externe du matériau adsorbant. Bien qu'une adsorption dans les pores soit préférentiellement attendue en raison des quantités adsorbées à saturation importantes, une évaluation de la quantité maximale théorique adsorbée sur la surface externe a été entreprise. Pour cela, il est nécessaire de connaître les dimensions du 1,2-dichlorobenzène, de la surface externe de l'adsorbant (obtenue à partir des données d'adsorption/désorption du diazote à 77 K) et d'établir certaines hypothèses. On suppose que le phénomène d'adsorption est limité à une monocouche, ce qui est accepté dans le cas des matériaux microporeux. On suppose également que l'adsorption en surface externe peut se faire selon trois modes (cf. **Figure IV-5**) déjà proposés lors des travaux de thèse de M. Mercury pour l'adsorption de la 2,3-DCDD dans des zéolithes.[1] Il est alors possible de calculer la quantité théorique de molécules de 1,2-dichlorobenzène adsorbées sur la surface externe de la zéolithe grâce à l'**Equation IV-4**.

$$Q_{ads. \text{ surface externe théo.}} = \frac{1}{\sigma \times N_A} \times M \times S_{ext.} \times 1000 \quad \text{Equation IV-4}$$

Avec : $Q_{ads. \text{ surface externe théo.}}$, la quantité théorique de 1,2-dichlorobenzène adsorbée sur la surface externe (en mg/g),
 σ , la surface projetée de la molécule de 1,2-dichlorobenzène (en m²),
 N_A , le nombre d'Avogadro (mol⁻¹),
 M , la masse molaire du 1,2-dichlorobenzène (en g/mol),
 $S_{ext.}$, la surface externe de l'adsorbant (m²/g).

Les dimensions du 1,2-dichlorobenzène ainsi que ses trois modes d'adsorption possibles sur une surface sont illustrés sur la **Figure IV-5**. Les dimensions du 1,2-dichlorobenzène ont été déterminées à partir du logiciel Cerius 2[40] et sont cohérentes avec les valeurs obtenues pour la 2,3-DCDD.[1, 41]

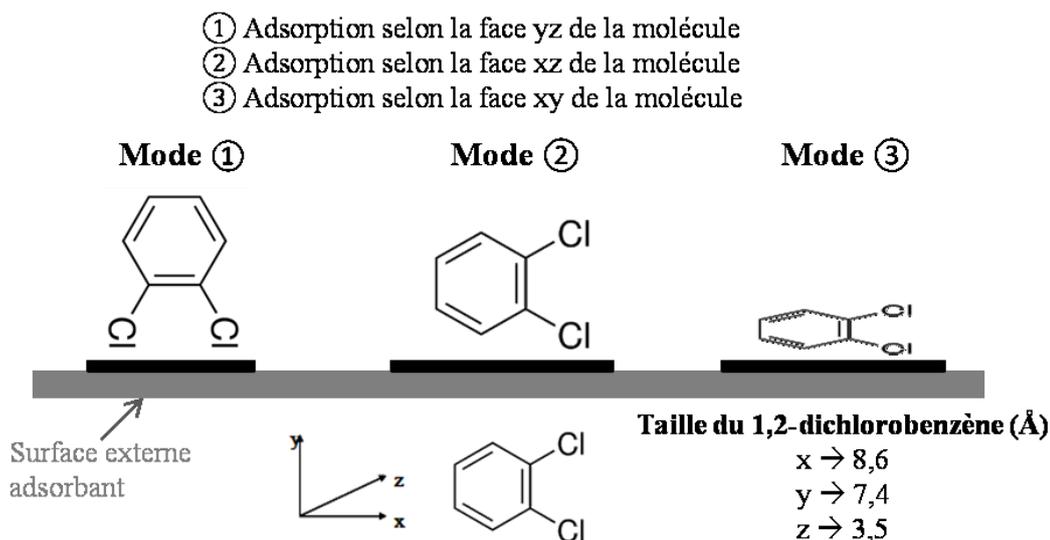


Figure IV-5 : Dimensions du 1,2-dichlorobenzène estimées grâce au logiciel Cerius 2 [40] et son mode d'adsorption sur la surface de l'adsorbant

Les quantités théoriques adsorbées en surface externe sont reportées dans le **Tableau IV-7**. Elles ont été calculées à partir de la valeur des surfaces externes des zéolithes reportées dans le **Tableau II-4** présent dans le **chapitre II**.

Tableau IV-7 : Quantités adsorbées théoriques (mg/g) de 1,2-dichlorobenzène sur la surface externe des microcristaux de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), des nanocristaux de zéolithe de type EMT (Si/Al = 1,1) et de la zéolithe bêta-Na commerciale (*BEA, Clariant®, Si/Al = 13)

	NaX (FAU) (mg/g)	Nanocristaux EMT (mg/g)	bêta-Na (*BEA) (mg/g)
Mode ①	8,0	370,3	193,2
Mode ②	6,9	318,6	166,2
Mode ③	3,3	150,7	78,6

En ce qui concerne la zéolithe NaX (FAU), les quantités théoriques adsorbées (selon les trois modes d'adsorption) de 1,2-dichlorobenzène sont largement inférieures à la valeur de la quantité expérimentale obtenue à saturation (312 mg/g). Ceci est dû à une surface externe de ce matériau très faible (5 m²/g). Par conséquent, l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz aurait bien lieu dans les micropores de la zéolithe de type FAU (compatibilité stérique entre la taille des pores et la molécule de 1,2-dichlorobenzène).

Il en est de même pour la zéolithe bêta-Na (***BEA**). La quantité adsorbée expérimentale (255 mg/g) est plus importante que les quantités adsorbées théoriques (selon les trois modes) sur la surface externe. Bien que l'écart entre ces valeurs soit moins significatif que dans le cas de la zéolithe de type **FAU** (en raison d'une surface externe plus importante dans le cas de la zéolithe de type ***BEA** : 120 m²/g), l'adsorption ne peut pas se produire uniquement sur la surface externe. La taille des ouvertures des pores (2 systèmes : 5,6 x 5,6 Å et 6,6 x 6,7 Å, cf. **Tableau II-1** présent dans le **chapitre II**) de ce type structural étant inférieure aux dimensions du 1,2-dichlorobenzène, les quantités adsorbées expérimentales suggèrent qu'il y ait une adsorption en « bouches » de pores et non à l'intérieur des pores. Ceci avait d'ailleurs été supposé lors d'une étude de simulation réalisée par P. Boulet du laboratoire MADIREL de l'Université d'Aix-Marseille (structure ***BEA** simulée rigide).

Suivant le mode d'adsorption de la molécule de 1,2-dichlorobenzène, l'adsorption dans les pores n'est pas forcément mise en évidence pour la zéolithe de type **EMT** (nanocristaux). En effet, les quantités théoriques adsorbées suivant les deux premiers modes d'adsorption sont supérieures à la valeur expérimentale (259 mg/g). Ceci s'explique par une surface externe importante (230 m²/g) dues à la faible taille des cristaux (zéolithe se présentant sous la forme d'agglomérats de cristaux de 6-15 nm). Ainsi dans ce cas, il n'est pas possible de statuer sur le fait que l'adsorption ait bien lieu dans les pores de l'adsorbant de type **EMT**.

Au niveau des cinétiques d'adsorption, il semblerait que l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur les nanocristaux de zéolithe de type **EMT** soit légèrement plus rapide que dans les deux autres types de zéolithes (NaX (**FAU**) et bêta-Na (***BEA**)). En effet, si l'on se place à des durées d'adsorption courtes, correspondant au temps d'échantillonnage (six à huit heures d'adsorption) prévu lors des mesures de terrain, les cinétiques d'adsorption (agrandissement présenté sur la **Figure IV-6**) montrent qu'à même rapport molaire Si/Al, la zéolithe de type **EMT** (sous forme de nanocristaux) présente de meilleures propriétés d'adsorption que la zéolithe NaX de type **FAU**.

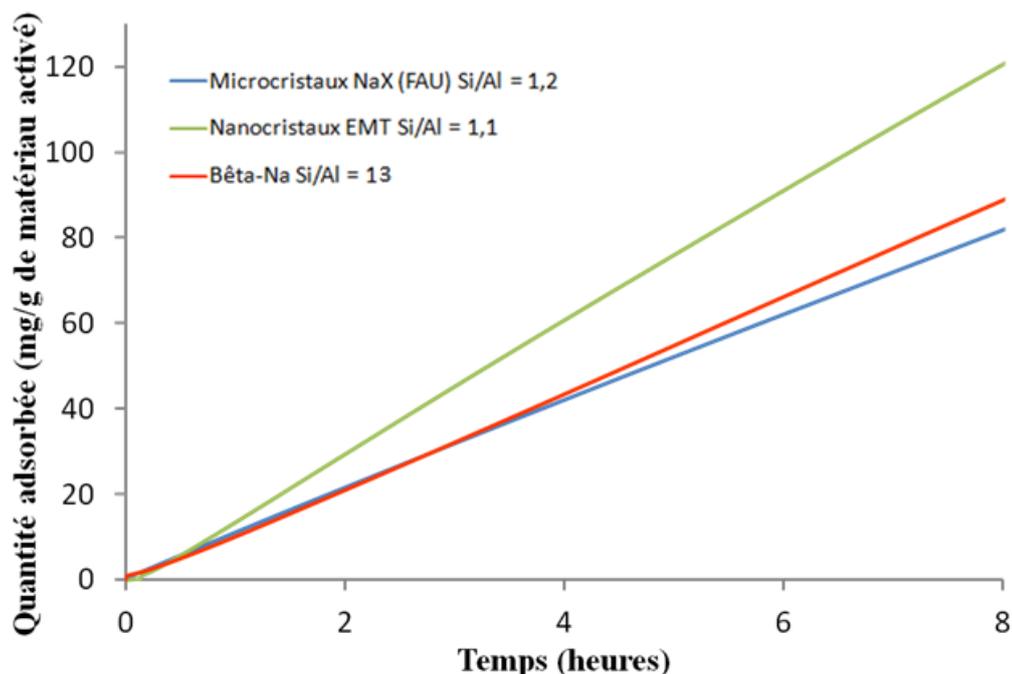


Figure IV-6 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur une période de huit heures sur les microcristaux de zéolithe NaX (**FAU**, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les nanocristaux de zéolithe de type **EMT** (Si/Al = 1,1) et sur la zéolithe bêta-Na commerciale (***BEA**, Clariant®, Si/Al = 13)

A huit heures d'adsorption, 80, 89 et 121 mg de 1,2-dichlorobenzène sont adsorbés par gramme de zéolithes NaX (**FAU**), bêta-Na (***BEA**) et **EMT** nanocristaux activées, respectivement. Ainsi, les résultats obtenus précédemment pour l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide ayant montré de meilleures propriétés d'adsorption de la zéolithe de type **EMT** (microcristaux) par rapport à la zéolithe de type **FAU** (NaY) de même rapport Si/Al (3,8-4,0) sont cohérents avec ceux obtenus pour l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz pour un rapport Si/Al molaire plus bas (1,1-1,2) à courtes durées (après huit heures d'adsorption). Cette cinétique plus rapide dans le cas des nanocristaux de zéolithe de type **EMT** s'expliquerait par la taille des cristaux plus petite (6-15 nm) par rapport aux cristaux de zéolithe bêta (agglomérats d'environ 2 μm) et par rapport aux microcristaux de zéolithe NaX (2-3 μm). En effet, une taille plus petite des cristaux de zéolithe permet une diffusion plus rapide des molécules d'adsorbat au sein du lit d'adsorbant.[42, 43]

Par comparaison avec la résine XAD-2, les capacités d'adsorption des trois matériaux zéolithiques sont largement supérieures à celles obtenues avec cette résine (cf. **Tableaux IV-4** et **IV-5**). De même, les cinétiques d'adsorption sont plus rapides pour les trois matériaux zéolithiques puisque la durée nécessaire pour obtenir la saturation de ces matériaux est plus

faible que dans le cas de la résine XAD-2 (palier obtenu après 37-38 heures pour l'ensemble des échantillons zéolithiques alors que 40 heures sont nécessaires pour la résine XAD-2).

Les différences de capacité d'adsorption à $p/p^{\circ} = 0,5$ peuvent s'expliquer par le volume poreux plus faible de la résine XAD-2 ainsi que par la présence d'ions sodium au sein de la porosité des zéolithes qui, par le jeu d'interactions avec les électrons π des noyaux benzéniques des molécules de 1,2-dichlorobenzène augmenteraient les quantités adsorbées.[44] L'influence de la quantité des cations sodium sur l'adsorption en phase gaz n'est toutefois pas observée pour les différents échantillons de zéolithe bêta utilisés lors de l'étude de l'influence du rapport Si/Al (cf. études réalisées dans le paragraphe 3.2.2.5)).

3.2.2.2) Influence du rapport molaire Si/Al des zéolithes de types **FAU** et **EMT**

Le rapport molaire Si/Al est une caractéristique spécifique à la charpente des matériaux zéolithiques. Plus il est faible, plus le matériau riche en aluminium sera hydrophile en raison de la présence de cations permettant de compenser la charge négative de la charpente induite par l'introduction d'atomes d'aluminium. A l'inverse, plus ce rapport molaire Si/Al augmente, plus le matériau possède des propriétés hydrophobes. Il est alors possible de faire varier ce paramètre dans le but d'améliorer les propriétés d'adsorption. Ceci a déjà été à l'étude dans les précédents travaux concernant l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide (en solution dans l'isooctane) dans le cas des zéolithes de type **FAU** (cf. **Figure IV-7** issue de la thèse de M. Mercury[1]).

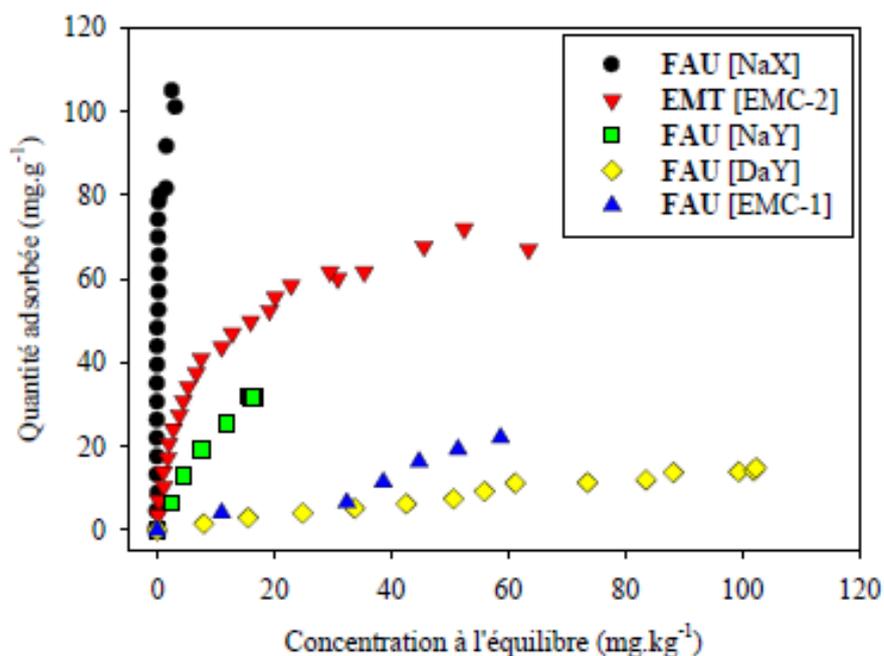


Figure IV-7 : Influence du rapport molaire Si/Al sur les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide (solvant iso-octane) sur les zéolites de type FAU.[1] L'isotherme de la zéolithe de type EMT (microcristaux) est présent à titre comparatif.

NaX (FAU) avec Si/Al = 1,2 (cercle noir), EMC-2 (EMT microcristaux) avec Si/Al = 4,1 (triangle rouge), NaY (FAU) avec Si/Al = 2,5 (carré vert), DaY (FAU désaluminée) avec Si/Al = 38,8 (losange jaune) et EMC-1 (FAU) avec Si/Al = 3,8 (triangle bleu).

Ces travaux avaient mis en évidence deux tendances. Premièrement, plus le rapport molaire Si/Al diminue, meilleures sont les propriétés d'adsorption avec une cinétique et une capacité d'adsorption plus importantes. Ceci avait été expliqué par la présence d'ions sodium présents au sein de la porosité de la zéolithe qui formaient des interactions π avec les noyaux benzéniques des molécules chloro-aromatiques. Ainsi, la zéolithe NaX (FAU, Si/Al = 1,2) présentait la plus grande capacité d'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide. Deuxièmement, ces isothermes montrent qu'à même rapport molaire Si/Al, la zéolithe EMC-2 (EMT, triangle rouge) présente une capacité d'adsorption (au minimum x 3) et une cinétique plus importante que la zéolithe EMC-1 (FAU, triangle bleu). C'est suite à ces résultats que l'on a pensé que des cristaux de zéolithe EMT avec un rapport Si/Al proche de celui de la zéolithe NaX (FAU) avaient des capacités et cinétiques d'adsorption nettement supérieures.

Ainsi, au vu de ces résultats, une étude de l'influence du rapport molaire Si/Al des zéolites de types FAU et EMT sur l'adsorption en phase gaz du 1,2-dichlorobenzène a été réalisée pour confirmer ou non les résultats obtenus avec la 2,3-DCDD.

Dans le cadre de cette nouvelle étude, les zéolithes suivantes ont été sélectionnées :

- **microcristaux** de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire **Si/Al = 1,2**,
- **microcristaux** de zéolithe EMC-1 (FAU) avec un rapport molaire **Si/Al = 3,9**,
- **nanocristaux** de zéolithe **EMT** avec un rapport molaire **Si/Al = 1,1**,
- **microcristaux** de zéolithe EMC-2 (EMT) avec un rapport molaire **Si/Al = 4,0**.

Les cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur ces quatre matériaux zéolithiques sont présentées sur la **Figure IV-8** et les valeurs caractéristiques sont reportées dans le **Tableau IV-8**.

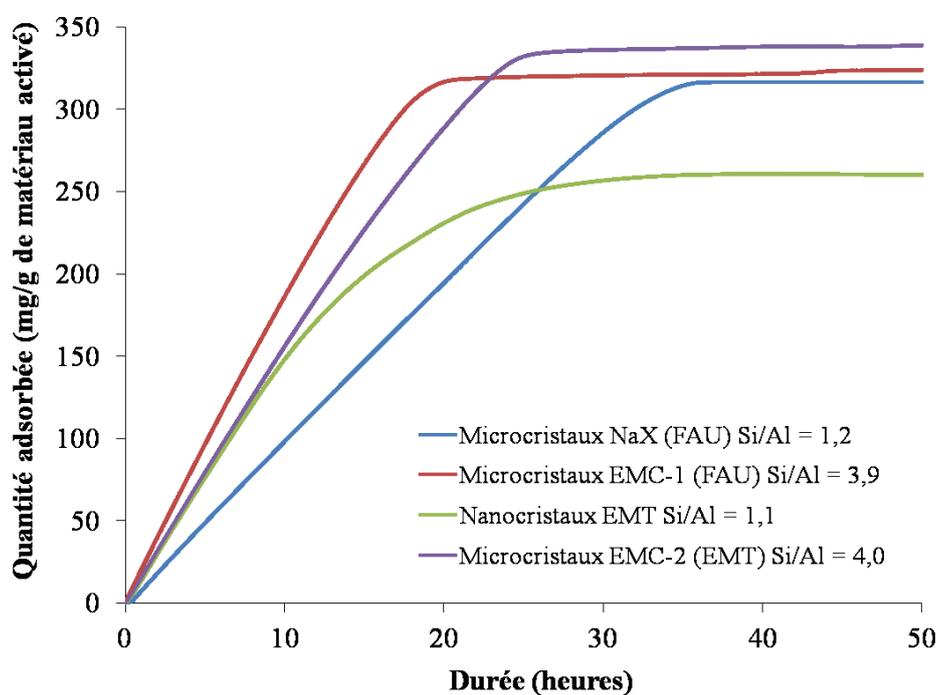


Figure IV-8 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les microcristaux de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, **Si/Al = 1,2**), sur les microcristaux de zéolithe EMC-1 (FAU, **Si/Al = 3,9**), sur les nanocristaux de zéolithe de type EMT (**Si/Al = 1,1**) et sur les microcristaux de zéolithe EMC-2 (EMT, **Si/Al = 4,0**)

Tableau IV-8 : Capacités d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les microcristaux de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les microcristaux de zéolithe EMC-1 (FAU, Si/Al = 3,9), sur les nanocristaux de zéolithe de type EMT (Si/Al = 1,1) et sur les microcristaux de zéolithe EMC-2 (EMT, Si/Al = 4,0)

Matériaux adsorbants	Volumes microporeux (cm ³ /g) (a)	Volumes poreux à $p/p^\circ = 0,5$ (cm ³ /g) (a)	Quantités adsorbées à saturation	Nombres de molécules/maille de zéolithe	Nombres de molécules / 1000 Å ³	Durées nécessaires pour obtenir la saturation du matériau (heures)
Microcristaux NaX (FAU) Si/Al = 1,2	0,30	0,30	312 mg/g 2,1 mmol/g	28,6	2,0	37
Microcristaux EMC-1 (FAU) Si/Al = 3,9	0,31	0,31	324 mg/g 2,2 mmol/g	27,3	1,9	22
Nanocristaux EMT Si/Al = 1,1	0,17	0,30 (b)	259 mg/g 1,8 mmol/g	12,0	1,7	37
Microcristaux EMC-2 (EMT) Si/Al = 4,0	0,33	0,33	339 mg/g 2,3 mmol/g	14,3	2,0	26

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

(b) A $p/p^\circ = 0,5$, le terme volume poreux est probablement inapproprié dans le cas des nanocristaux puisque celui-ci correspond au volume de gaz adsorbé dans les pores mais également en surface externe. Pour des raisons d'homogénéité avec les microcristaux, ce terme de volume poreux sera toutefois conservé.

Une autre hypothèse, qui peut être discutable, serait que l'adsorbat (diazote) soit mal adapté (à faible pression relative p/p°) au matériau zéolithique nanocristallin constitué de nombreux défauts. L'augmentation de la pression relative jusqu'à $p/p^\circ = 0,5$ permettrait de mieux sonder la porosité expliquant ainsi l'augmentation du volume de gaz adsorbé.

Les courbes de cinétiques d'adsorption présentées sur la **Figure IV-8** et les valeurs des quantités adsorbées à saturation données dans le **Tableau IV-8** montrent que les capacités d'adsorption des zéolithes de type FAU (NaX et EMC-1) et EMT (EMC-2) sont proches. Ceci s'explique par des volumes poreux (à $p/p^\circ = 0,5$) et microporeux identiques dans les trois cas. Les nanocristaux de type EMT présentent également un volume poreux à $p/p^\circ = 0,5$ similaire mais une quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée à saturation plus faible (environ 20 % inférieur). Ceci peut s'expliquer, au même titre que dans la partie précédente, par la présence de défauts en surface des nanocristaux à l'origine de leur volume microporeux si faible.

La **Figure IV-8** montre une similitude au niveau des cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur les deux zéolithes de type EMT (nanocristaux et microcristaux EMC-2) pour de courtes durées, c'est-à-dire jusqu'à huit heures environ. Même s'il semble que le rapport molaire Si/Al n'ait aucune influence sur la vitesse d'adsorption, aucune certitude ne

peut être dressée. En effet, les deux échantillons de type **EMT** sont très différents en termes de taille et de morphologie des cristaux (cf. clichés de microscopie électronique à balayage correspondants en **Annexe 2**). Ces caractéristiques influencent sans aucun doute les cinétiques d'adsorption et ainsi peuvent compenser d'une manière ou d'une autre l'influence éventuelle du rapport molaire Si/Al. Au-delà des huit heures, le comportement d'adsorption semble différent. En effet, le « genoux » avant le palier de saturation est moins abrupt dans le cas des nanocristaux. Aussi, bien que la quantité à saturation soit inférieure pour ces nanocristaux (259 mg/g) par rapport aux microcristaux EMC-2 (339 mg/g), la durée nécessaire pour obtenir la saturation du matériau est plus importante (10 heures supplémentaires). Ceci peut s'expliquer par la présence d'agglomérats et de défauts qui ralentirait la saturation du matériau nanométrique.

En ce qui concerne les échantillons de zéolithe de type **FAU** (NaX et EMC-1), les courbes de cinétique d'adsorption montrent que la zéolithe à plus haut rapport molaire Si/Al (EMC-1) présente la cinétique d'adsorption la plus rapide. Ce résultat est contradictoire avec ce qui a été expliqué précédemment à ce sujet. Il apparaît également, contrairement à ce qui a été observé en phase liquide avec la 2,3-DCDD, que les cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sont similaires pour les zéolithes EMC-1 et EMC-2 caractérisées par un même rapport Si/Al.

L'adsorption d'alcane, d'alcènes et de composés aromatiques est largement étudiée et référencée dans la littérature, avec notamment l'étude de l'influence du rapport molaire Si/Al sur l'adsorption de ces composés en phase gaz. Des conclusions différentes sont reportées. Ainsi, Jänchen *et al.* ont montré que les chaleurs d'adsorption du *n*-décane sur la zéolithe NaX (**FAU**, Si/Al = 1,3) et sur la zéolithe NaY (**FAU**, avec différents rapports molaires Si/Al : 2,4 ; 5,0 et 95) diminuaient avec la baisse de la teneur en aluminium.[45] Pour l'éthane, une diminution continue des chaleurs initiales d'adsorption avec l'augmentation du rapport molaire Si/Al a été rapportée sur la zéolithe de type **FAU** ayant un rapport molaire Si/Al de 1,28 à 95 selon Stach *et al.*[46] Atkinson et Curthoys ont montré que les *n*-alcane (C4-C5) ont généralement une enthalpie d'adsorption plus élevée sur la zéolithe NaX (**FAU**, Si/Al = 1,15) que sur la NaY (**FAU**, Si/Al = 2,17).[47] Denayer *et al.* ont trouvé que les enthalpies d'adsorption de *n*-alcane (C5-C8) sont similaires sur des zéolithes de type **FAU** protonées ayant un rapport Si/Al de 2,5, 13 et 30.[48]

Pour les alcènes également, certaines disparités concernant les effets du rapport molaire Si/Al sur les propriétés d'adsorption ont été trouvées dans la littérature. Alors que des enthalpies d'adsorption plus élevées pour l'éthylène et le butène sur la zéolithe NaX que sur la

NaY ont été rapportées dans différents travaux,[49, 50] l'effet inverse a été noté par Choudhary et Mayadevi pour l'adsorption de l'éthylène seulement.[51]

De même, concernant les composés aromatiques, tous les auteurs n'ont pas rapporté les mêmes tendances. Ha *et al.* ont montré que la chaleur d'adsorption (à bas taux de recouvrement) du benzène était supérieure de 6 kJ/mol dans la NaY par rapport à la NaX.[52] Ruthven et Goddard ont rapporté des chaleurs limites de sorption pour tous les isomères aromatiques (C8) étudiés plus élevées dans la zéolithe NaY que dans la zéolithe NaX.[53] D'autre part, Dzhigit *et al.* ont montré une enthalpie d'adsorption du benzène supérieure de 4 kJ/mol sur la zéolithe NaX par rapport à la zéolithe NaY.[54] Deams *et al.* ont quant à eux étudié l'adsorption de molécules aromatiques (benzène, toluène et m-xylène) en phase liquide (dans l'octane ou l'octène) et en phase gaz.[55] Les résultats en phase liquide sont cohérents avec nos résultats en phase gaz, puisqu'ils ont montré que les molécules aromatiques étudiées étaient préférentiellement adsorbées dans la zéolithe NaY (plus haut rapport molaire Si/Al) que dans la zéolithe NaX (plus bas rapport molaire Si/Al). En revanche, lorsque l'étude est menée en phase gaz, le classement change. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'en phase liquide et à faible taux de recouvrement, les molécules éprouvent plus de difficultés à s'arranger entre elles qu'en phase gaz. Les énergies d'interactions entre les cycles aromatiques et les sites d'adsorption de la zéolithe ainsi que les effets de confinement entraînent une adsorption sélective des molécules aromatiques sur la zéolithe NaX plutôt que sur la NaY.

Il convient de noter que dans notre cas, c'est l'inverse qui est observé lors de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz sur le type structural FAU. La zéolithe EMC-1 (plus haut rapport molaire Si/Al) présente les meilleures propriétés d'adsorption. Alors qu'en phase liquide, la NaX présentait de meilleures caractéristiques d'adsorption.

3.2.2.3) Influence de la taille des cristaux des zéolithes de types FAU et EMT

La taille des cristaux de l'adsorbant est un paramètre pouvant influencer les propriétés d'adsorption. En effet, de nombreux travaux recensent des changements en terme de cinétiques d'adsorption.[42, 43] Il est souvent avancé que la diminution de la taille des cristaux entraîne une diffusion des molécules d'adsorbat plus rapide au sein de l'adsorbant.

Il semble donc intéressant d'étudier ce facteur de taille des cristaux sur les propriétés d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène.

Dans le cadre de cette nouvelle étude, les zéolites suivantes sont concernées :

- **nanocristaux** de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,5,
- **microcristaux** de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2,
- **nanocristaux** de zéolithe EMT avec un rapport molaire Si/Al = 1,1,
- **microcristaux** de zéolithe EMC-2 (EMT) avec un rapport molaire Si/Al = 4,0.

Les cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur ces quatre matériaux sont présentées sur la **Figure IV-9** et les valeurs associées sont regroupées dans le **Tableau IV-9**.

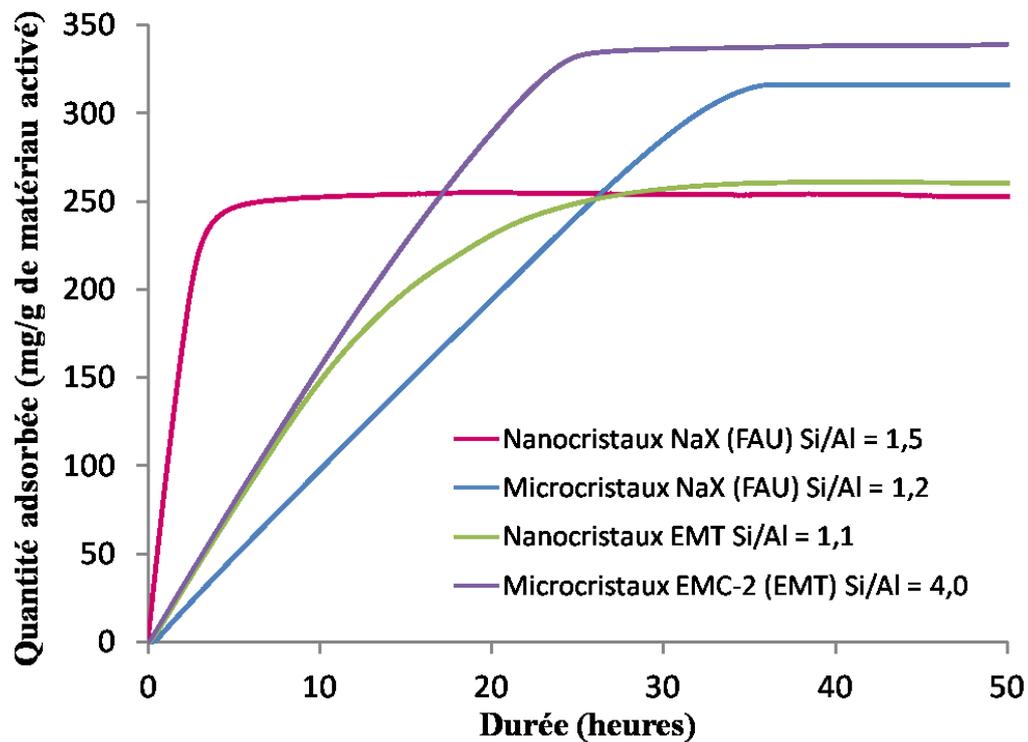


Figure IV-9 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les **nanocristaux** de zéolithe NaX (FAU, Si/Al = 1,5), sur les **microcristaux** de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les **nanocristaux** de zéolithe de type EMT (Si/Al = 1,1) et sur les **microcristaux** de zéolithe EMC-2 (EMT, Si/Al = 4,0)

Tableau IV-9 : Capacités d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les **nanocristaux** de zéolithe NaX (FAU, Si/Al = 1,5), sur les **microcristaux** de zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2), sur les **nanocristaux** de zéolithe de type **EMT** (Si/Al = 1,1) et sur les **microcristaux** de zéolithe EMC-2 (EMT, Si/Al = 4,0)

Matériaux adsorbants	Volumes microporeux (cm ³ /g) (a)	Volumes poreux à $p/p^\circ = 0,5$ (cm ³ /g) (a)	Quantités adsorbées à saturation	Nombres de molécules/maille de zéolithe	Nombres de molécules / 1000 Å ³	Durées nécessaires pour obtenir la saturation du matériau (heures)
Nanocristaux NaX (FAU) Si/Al = 1,5	0,23	0,30 (b)	255 mg/g 1,7 mmol/g	22,6	1,6	7
Microcristaux NaX (FAU) Si/Al = 1,2	0,30	0,30	312 mg/g 2,1 mmol/g	28,6	2,0	37
Nanocristaux EMT Si/Al = 1,1	0,17	0,30 (b)	259 mg/g 1,8 mmol/g	12,0	1,7	37
Microcristaux EMC-2 (EMT) Si/Al = 4,0	0,33	0,33	339 mg/g 2,3 mmol/g	14,3	2,0	26

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

(b) A $p/p^\circ = 0,5$, le terme volume poreux est probablement inapproprié dans le cas des nanocristaux puisque celui-ci correspond au volume de gaz adsorbé dans les pores mais également en surface externe. Pour des raisons d'homogénéité avec les microcristaux, ce terme de volume poreux sera toutefois conservé.

Une autre hypothèse, qui peut être discutable, serait que l'adsorbat (diazote) soit mal adapté (à faible pression relative p/p°) au matériau zéolithique nanocristallin constitué de nombreux défauts. L'augmentation de la pression relative jusqu'à $p/p^\circ = 0,5$ permettrait de mieux sonder la porosité expliquant ainsi l'augmentation du volume de gaz adsorbé.

Il apparaît que les capacités d'adsorption des microcristaux de zéolithe de type FAU (NaX) et de type EMT (EMC-2) sont proches. Ceci s'explique par des volumes poreux très similaires. Les nanocristaux de type FAU (NaX) et de type EMT présentent des quantités adsorbées à saturation plus faibles (environ 20 % inférieur) que celles observées sur les microcristaux. Ceci peut s'expliquer, comme déjà mentionné pour les nanocristaux de zéolithe EMT par des défauts de surface.

En ce qui concerne les cinétiques d'adsorption sur les zéolithes NaX de type FAU, l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est plus rapide dans le cas des nanocristaux que dans le cas des microcristaux. Ceci peut s'expliquer, comme mentionné dans l'étude précédente, par une diffusion plus rapide des molécules de 1,2-dichlorobenzène dans les nanocristaux que dans les microcristaux. En effet, pour adsorber 200 mg de 1,2-dichlorobenzène par gramme de zéolithe de type FAU activée, il faut environ 20 heures pour les microcristaux alors que 2

heures suffisent pour les nanocristaux. Cette cinétique d'adsorption dix fois plus rapide pour les nanocristaux est extrêmement avantageuse pour l'application visée. En effet, bien que la mise en évidence d'un matériau présentant une capacité d'adsorption à saturation importante soit très intéressante, l'utilisation d'un matériau permettant une cinétique d'adsorption de l'adsorbat plus rapide reste à privilégier. De ce fait, la zéolithe NaX nanocristalline se présente comme un adsorbant de choix pour l'application visée.

En ce qui concerne les cinétiques d'adsorption de la zéolithe de type **EMT**, les résultats sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent (étude de l'influence du rapport molaire Si/Al). Il est difficile de conclure car deux paramètres varient (le rapport molaire Si/Al et la taille des cristaux) pour ces deux échantillons. Ainsi, soit les deux facteurs n'ont aucune influence sur les cinétiques d'adsorption (à courtes durées), soit l'un compense le second.

3.2.2.4) Influence du rapport Na/Al et de la taille des cristaux de zéolithe bêta

Suite aux travaux de thèse de M. Mercury qui ont montré l'influence du rapport molaire Si/Al et donc l'influence de la quantité de cation de compensation (type sodium dans le cas de son étude) sur l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide sur la zéolithe de type **FAU**, [1] l'influence du rapport molaire Na/Al sur la zéolithe bêta aluminosilicique a été étudiée. Le choix de ce matériau zéolithique s'appuie sur les résultats précédents qui avaient montré que la zéolithe bêta purement silicique n'adsorbait pas la 2,3-DCDD. Il a donc été envisagé que la présence de cations sodium pouvait permettre l'adsorption, bien que celle-ci ait lieu seulement en surface ou en « bouches » de pores dans ce type structural. Ceci pourrait être davantage mis en évidence par l'utilisation de nanocristaux permettant une augmentation de la surface externe, impliquant une augmentation des défauts de surface et par la même occasion pouvant montrer une influence plus marquée.

Ainsi, l'étude de l'influence du rapport molaire Na/Al et de la taille des cristaux de la zéolithe bêta (***BEA**) sur l'adsorption en phase gaz du 1,2-dichlorobenzène a été réalisée.

Ces deux études ont également été menées par les laboratoires MADIREL et LISA de l'Université d'Aix-Marseille sur l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide.

Ceci a fait l'objet d'une publication intitulée « Dioxin and 1,2-dichlorobenzene adsorption in aluminosilicate zeolite Beta » soumise dans le journal *Adsorption* (Springer). Cette publication ainsi qu'un résumé de celle-ci sont présentés ci-après.

Résumé de la publication

Dans le cadre de ces études, les échantillons zéolithiques synthétiques suivants sont concernés :

- **petits cristaux** (200 nm-1 μm) de zéolithe bêta (*BEA) avec des rapports molaires Si/Al = 10 et Na/Al = **0,2**,
- **petits cristaux** (200 nm-1 μm) de zéolithe bêta (*BEA) avec des rapports molaires Si/Al = 12 et Na/Al = **0,8**,
- **microcristaux** (1-2 μm) de zéolithe bêta (*BEA) avec des rapports molaires Si/Al = 10 et Na/Al = **0**,
- **microcristaux** (1-2 μm) de zéolithe bêta (*BEA) avec des rapports molaires Si/Al = 12 et Na/Al = **0,8**.

Pour les échantillons dont le rapport molaire Na/Al est différent de 1, la neutralité électrique du matériau est assurée par des protons.

La caractérisation complète de ces différents matériaux a été réalisée et a fait l'objet d'une importante partie de cette publication. Les caractérisations structurale/composition (DRX, RMN du solide du ^{27}Al et du ^{29}Si), texturale (manométrie d'adsorption/désorption du diazote) et morphologique (MEB) y sont reportées. La DRX montre que les échantillons synthétisés sont bien cristallisés et caractéristiques de la zéolithe bêta. Les quatre échantillons étudiés sont constitués à 60 % du polymorphe B et à 40 % du polymorphe A.

La manométrie d'adsorption/désorption du diazote confirme la bonne cristallinité des échantillons puisqu'un volume microporeux de 0,25 cm^3/g caractéristique de ce type de zéolithe est obtenu. Par ailleurs, il s'avère que l'échange cationique (évalué à 75 et 80 % pour les petits et microcristaux, respectivement) n'affecte pas les propriétés structurales et texturales des échantillons.

La caractérisation morphologique montre des tailles de cristaux variant entre 200 nm et 1 μm pour les petits cristaux, et entre 1 et 2 μm pour les microcristaux. Les petits cristaux sont en réalité des agglomérats de particules d'environ 40 nm comme en témoigne le cliché de microscopie électronique en transmission de la **Figure IV-10**.

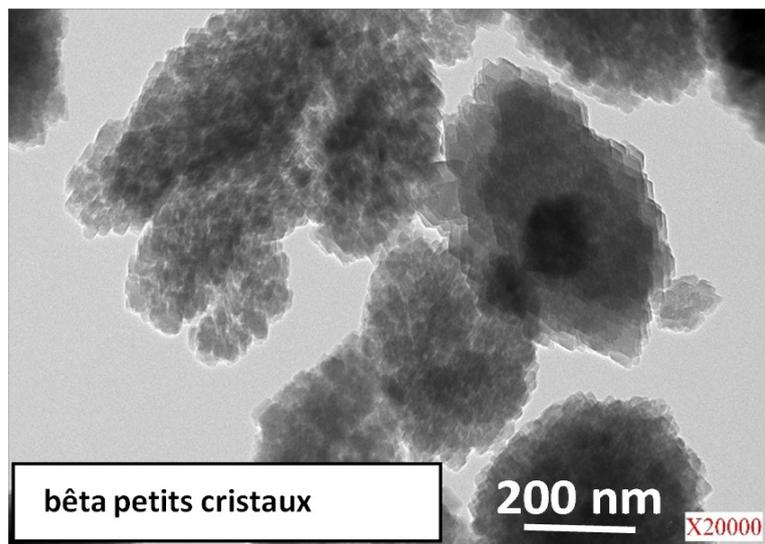


Figure IV-10 : Cliché de microscopie électronique en transmission des petits cristaux de zéolithe bêta[56]

La RMN du solide de ^{27}Al révèle l'élimination de l'aluminium extra-réseau pour les échantillons ayant subi l'échange cationique. La RMN du solide de ^{29}Si ne révèle quant à elle aucune modification de l'environnement chimique après échange ou différence entre les deux types de cristaux (petits et microcristaux).

L'étude de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz montre des capacités d'adsorption importantes et comparables pour l'ensemble des échantillons zéolithiques. Ces capacités d'adsorption sont de l'ordre de 250-300 mg/g de zéolithe activée et correspondent à l'adsorption d'environ 7 molécules/maille de zéolithe bêta. Ceci peut s'expliquer par des « volumes poreux » à $p/p^\circ = 0,5$ identiques pour les quatre échantillons. A l'instar des commentaires avancés dans les études précédentes pour les nanocristaux de zéolithe de types **FAU** et **EMT**, le terme « volume poreux » est sans doute discutable puisque l'on observe un volume de diazote gazeux adsorbé dans les pores et en surface et ne correspond pas à un volume de pore à proprement parlé.

Les courbes de cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz et l'évaluation des durées de diffusion sont également comparables entre les échantillons échangés et non échangés (petits et microcristaux chacun de leur côté). Ainsi, l'influence du rapport molaire Na/Al n'est pas mise en évidence en adsorption en phase gaz. Les cinétiques d'adsorption semblent légèrement plus rapides dans le cas des microcristaux que dans le cas des petits cristaux. Ceci peut s'expliquer par la présence d'agglomérats (moins bien définis) dans le cas des petits cristaux que dans le cas des microcristaux.

L'étude de l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide montre quant à elle une influence de la quantité de cations sodium sur les cinétiques et capacités d'adsorption. En effet, pour les petits et microcristaux, plus la quantité de cation sodium est importante plus les cinétiques sont rapides et plus les capacités d'adsorption sont importantes.

L'étude de l'influence de la taille des cristaux n'a, quant à elle, pas pu être mise en évidence du fait de l'agglomération des petits cristaux lors des tests d'adsorption de la 2,3-DCDD.

Publication soumise dans le journal *Adsorption* (Springer)

**Dioxin and 1,2-dichlorobenzene adsorption in aluminosilicate
zeolite Beta**

Laetitia Bullo, Maher Ben Abda, Angélique Simon-Masseron^{*}, T. Jean Daou, Gérald Chaplais, Habiba Nouali, Oliver Schäf, Yves Zerega, Emmanuel Fiani, Joël Patarin

Dioxin and 1,2-dichlorobenzene adsorption in aluminosilicate zeolite Beta

Laetitia Bullo^{a,b}, Maher Ben Abda^{c,d}, Angélique Simon-Masseron^{a,*}, T. Jean Daou^a,
5 Gérald Chaplais^a, Habiba Nouali^a, Oliver Schäf^d, Yves Zerega^c, Emmanuel Fiani^b, Joël
Patarin^a

^a Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Axe Matériaux à Porosité
10 Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS
7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

^b French Agency for Environment and Energy Management, 20 avenue du Grésillé, BP 90406
49004 Angers Cedex 01, France

^c Aix-Marseille Université, Laboratoire d'Instrumentation et Sciences Analytiques (LISA) EA
15 4672, Faculté des Sciences et Techniques, Avenue Escadrille Normandie Niemen,
13397 Marseille Cedex 20, France

^d Aix-Marseille Université, Laboratoire MADIREL, UMR CNRS 7246, Campus Scientifique
de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

20 * Corresponding author: angelique.simon-masseron@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33

67 75

Acknowledgements

We would like to thank Severinne Rigolet, Laure Michelin and Ludovic Josien for their
assistance with the NMR spectroscopy, XRF spectrometry and SEM analyses, respectively. A
25 special thank goes to the French Environment and Energy Management Agency (ADEME)
and ENSCMu Foundation for their financial supports. This study is part of the Meterdiox +
CORTEA funding program (Project METERDIOX+ - contract #1281C0038).

Abstract

The influence of sodium cations content in zeolite Beta crystals of different sizes (between 200 nm and 2 μ m) on the adsorption of pollutants (dioxin and polychlorobenzene) is investigated. In this study, protons which balance the negative charge of the zeolitic framework are partially replaced by sodium cations. Chemical, structural and textural analyses performed on the exchanged crystals indicate that the exchange rates reached 75-80 % and that the structure of zeolites is preserved. Adsorptions of pollutants in zeolite Beta samples were successfully carried out using 1,2-dichlorobenzene (gas phase) and 2,3-DiChloroDibenzo-*p*-Dioxin: 2,3-DCDD (liquid phase) but reveal different behaviors. Indeed, all samples adsorb the same amount (around 7 molecules) of 1,2-dichlorobenzene per unit-cell of zeolite, whereas the dioxin adsorption amounts increase with the amount of sodium cations. Compared to their protonic forms, the dioxin adsorption capacities were multiplied by a factor of 1.3 for the sodium exchanged small crystals (size between 200 nm and 1 μ m) and by a factor of 4 for the sodium exchanged microcrystals (size between 1 and 2 μ m) for an equilibrium concentration of 2,3-DCDD of 0.5 mmol/L in both cases.

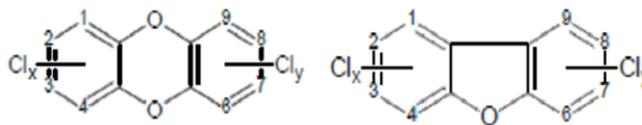
Keywords

Beta zeolite, dioxin, chlorobenzene, adsorption

1. Introduction

Nowadays, environmental pollution is a global concern present in people's preoccupations. This topic attracts attention because air pollution leads to many impacts on environmental and health levels. Several events or processes may cause the air pollution (Bhaskar 2010; ADEME 2015), (Cárdenas Rodríguez 2016). One of them is the waste disposal such as municipal or hazardous wastes (Inoue 2008). Incineration of these wastes remains the technique of choice due to the reduction of solid volume up to 30 % (ADEME 2012). However, the needed combustion to achieve the incineration leads to the emission of a small amount of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). These compounds are known as "dioxins" since the unfortunate accident occurred in Seveso in 1976. These chlorinated molecules are composed of two

benzene rings connected by two oxygen atoms for PCDDs or by one oxygen atom for PCDFs as represented in **Fig. 1**.



65

Fig. 1 Schematic representations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: PCDDs (on the left) and polychlorinated dibenzofurans: PCDFs (on the right)

These aromatic polyheterocyclic hydrocarbons belong to a group of 210 compounds with 135 PCDFs and 75 PCDDs (Fagan 2007). Congeners containing chlorine in the 2,3,7,8 positions have been identified as the most toxic (McGregor 1998). Dioxins are fat-soluble and very chemically stable with destruction at high temperature: they are classified as Persistent Organic Pollutants (POP). Therefore, dioxins are now covered by two international legally binding instruments: the Stockholm Convention on POPs (United Nations Environment Programme) and the Aarhus Protocol under the Geneva Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (United Nations Economic Commission for Europe). All dioxins possess a very low vapor pressure and a high melting temperature (Pichard 2006). These properties create a bioaccumulation in soils, sediments and thus potentially in the food chain (Atkinson 2015; Do 2013; Vallejo 2015). This persistence constitutes a real health hazard. Indeed, dioxins are considered as carcinogenic to humans and cause various health problems such as the disruption of the immune, reproductive and endocrine systems (Pichard 2006), (Floret 2007; Viel 2011). For these environmental and health reasons, a majority of countries have fixed strict standards for dioxin emissions. In the European Union, the emission limit value for dioxins has been set at 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ with 11 % of O₂ content for waste incineration and co-incineration plants according to the European Directive 2000/76/EC, now incorporated in the Directive on Industrial Emissions 2010/75/EU (Kulkarni 2008; McKay 2002). The Toxic Equivalent Quantity (TEQ), corresponds to the concentration (or mass) of an individual congener multiplied by its respective Toxic Equivalency Factor (TEF), or weighting factor with a reference value of TEF = 1 for the 2,3,7,8-TetraChloroDibenzo-p-Dioxin (2,3,7,8-TCDD). At present, in waste incineration plants, dioxin emission measurements are mainly realized by sampling with a period of 6-8 hours (Bonvalot 2013). Universal adsorbents, such as XAD-2 resin or polyurethane foam, are used to trap dioxins. Sampling supports and materials are sent to accredited laboratories, where a solid/liquid extraction (Soxhlet) is performed. In this case, dioxin emission levels are available three

70

75

80

85

90

95 weeks later at least (Ben Abda 2015). This period could be reduced by the use of an on-line adsorption and thermo-desorption device coupled to a mass spectrometer (MS) for direct dioxin monitoring. For such a device, zeolites are potential candidates as adsorbents due to their microporosity which allows adsorption of few molecules (traces), their thermal stability and their structural diversity (Davis 2002).

100 Zeolites belong to the class of hydrated aluminosilicates and more particularly tectosilicates minerals. They differ from other tectosilicates by the presence of channels and cavities of molecular dimensions, with open porous frameworks. Their structure is based on a three-dimensional arrangement of TO_4 tetrahedra ($T = Al, Si$) sharing oxygen atoms. Their high thermal stability coupled with an intrinsic Brönsted acidity make them interesting for
105 sorption and catalytic applications (Bartholomew 2006; Corma 1995; Čejka 2012; Liu 2012; Kabalan 2014; Astafan 2016).

Studies have already been conducted on the adsorption of dioxins in zeolites (Yang 1999; Mercury 2011). Several authors have investigated the potential of zeolites for dioxin adsorption.

110 Yang *et al.* tested 12 adsorbents such as NaY zeolite, Ag-Y zeolite and clinoptilolite to trap dioxins (nonchloro form) (Yang 1999). They managed to classify adsorbents according to their strength of interaction with dioxins. They showed that dioxin/Ag-Y zeolite interactions were stronger than those between dioxins and NaY zeolite which were highest than interactions between dioxins and clinoptilolite. They also demonstrated from TPD
115 (Temperature Programmed Desorption) technique that dioxins in NaY zeolite (FAU-structure type with $Si/Al = 195$) were thermally desorbed at 241 °C, whereas the temperature was about 261 °C when dioxins were desorbed for Ag ion-exchanged Y zeolite.

Jager *et al.* used zeosils such as UTD-1, SSZ-34 and ITQ-4 for selective adsorption tests of dioxins and furans (cocktail of congeners) (Jager 2004). They showed that zeolites with
120 different pore sizes can selectively adsorb dioxins according to their size.

Guan *et al.* have studied and compared the adsorption of dioxins (synthesized dibenzodioxin) in the ZSM-5, mordenite, NaY zeolites, silica and metal oxides (Guan 2005). They saw stronger interactions between dioxins and NaY and MOR-type zeolites compared to the ZSM-5 zeolite.

125 Leichsenring *et al.* used the DaY for trapping dioxins and furans (2,4,8-trichlorodibenzofuran, 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, 1,2,4,7,8-pentachlorodibenzo-*p*-dioxin) for cleaning waste incineration flue gases from organic trace contaminants (Leichsenring 1996).

Xi *et al.* showed that the nature of the cations trapped in the pores of a high-silica zeolite (framework not specified) led to different desorption temperatures of dibenzofuran (nonchloro dioxin), that is to say, different activation energies of desorption (Xi 2003).

130 Recently, we have compared different zeolites towards the adsorption in liquid phase of dioxins (2,3-DCDD and 1,2,3,4-TCDD) and shown the selective adsorption of dioxins in isooctane solution in zeolite (FAU and EMT-types in particular) according to the position of the chlorine atoms of the pollutant and the pore size of the adsorbent (Mercury 2011). The

135 confinement effect in the porosity is the dominant interaction in zeolites with a pore size close to the molecular size of 2,3-DCDD, which results in adsorption of 2,3-DCDD in FAU and EMT-type zeolites. We also observe that zeolite Beta was not efficient for 2,3-DCDD adsorption in its purely silica form. Zeolite Beta corresponds to a disordered structure which consists of an intergrowth of at least two polymorphs (Treacy 1991; Treacy 2007). Its

140 structure (polymorph A) presents a three-dimensional pore topology composed of 12 membered ring channels with pore diameter of approximately $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ and $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ (Treacy 1988; Cosseron 2013). This pore size is slightly lower than the size of the 2,3-DCDD molecule (7.4 \AA). In the case of FAU-type zeolite, the adsorption rate was found to be inversely proportional to the framework Si/Al molar ratio which is related to the content of

145 sodium cations (these cations balance the negative charge of the aluminosilicate framework) (Mercury 2013). As already shown by Daems *et al.*, the sodium cations are supposed to be responsible for the adsorption of dioxins due to interactions between the sodium and the π electrons of the benzene rings of dioxins (Daems 2006). Therefore, aluminosilicates with

150 *BEA-type structure could adsorb dioxins in the presence of sodium cations. Moreover this effect could be enhanced by the decrease of crystal size. Indeed, the decrease of the particle size to the nanometer scale and the creation of additional mesoporosity inside or between zeolite crystals are known to enhance the diffusion and the adsorption capacities of volatile organic compounds (Astafan 2016; Kabalan 2016). Therefore, investigations based on XRD, SEM, nitrogen adsorption/desorption and NMR were undertaken to better understand the

155 influence of sodium cation contents ($0 \leq \text{Na/Al} \leq 0.8$) and crystal sizes ($0.2\text{-}1 \text{ \mu m}$ and $1\text{-}2 \text{ \mu m}$) of aluminosilicate zeolite Beta samples for 2,3-DCDD adsorption. These 2,3-DCDD adsorption studies were conducted in liquid phase. However, in order to best approximate the application of on-line measurement of dioxins in waste incineration plant emissions, tests were also carried out in gas phase with the same zeolitic samples. For these studies, the

160 adsorbate used is 1,2-dichlorobenzene. Indeed, all PCDDs and PCDFs are organic solids with high melting temperatures and very low vapor pressures. These properties make them very

difficult to handle in gas phase. Polychlorobenzene were often used as alternative, that is to say, as dioxin models to investigate adsorption or catalysis characteristics due to their similar structural characteristics and low toxicity (Bell 2011; Gannoun 2014; Bertinchamps 2006 ;
165 Verevkin 2007; Debecker 2007; Taralunga 2007). Moreover, this kind of molecules plays the role of precursors in the formation of dioxin/furan compounds which also makes them present in waste incineration plants emissions (Everaert 2004).

2. Experimental section

170

2.1. Syntheses of Materials

2,3-DCDD was purchased from Techlab (100 %, Metz, France) and was used as received. Microcrystals (MC) of zeolite Beta were prepared according to the procedure described by
175 Cambor *et al.* with the following molar composition: 1 SiO₂ ; 0.07 Al₂O₃ ; 0.32 (TEA)₂O ; 0.68 HF ; 7.14 H₂O (Cambor 1998). The gel preparation was performed by dissolving 0.38 g of aluminum powder (100 %, Fluka) in 28.60 g of tetraethylammonium hydroxide (35 wt. %, Sigma Aldrich). 20.84 g of tetraethylorthosilicate (TEOS) (98 wt. %, Sigma Aldrich) were added under vigorous stirring during several hours and then slower until ethanol and water
180 evaporation in order to obtaining a dry gel still at room temperature. Then 10.80 g of deionized water and 3.40 g of hydrofluoric acid (40 wt. %, Sigma Aldrich) were added. The obtained gel was hydrothermally treated at 170 °C for 14 days in a Teflon® lined stainless steel autoclave. The autoclave was cooled down to room temperature. The product was filtered and washed extensively with deionized water. Finally the sample was calcined at 550
185 °C during 5 hours with a heating rate of 1 °C. min⁻¹ in order to remove the organic template.

Small crystals (SC) of zeolite Beta were obtained from a gel with the following molar composition: 1 SiO₂ ; 0.07 Al₂O₃ ; 0.42 (TEA)₂O ; 0.092 Na₂O ; 10.35 H₂O (Cambor 1998). 0.093 g of sodium hydroxide (99.9 %, Carlo Erba) was first dissolved in 13.77 g of deionized water. On another hand, 5.26 g of tetraethylammonium bromide (98 %, Fluka) and 7.50 g of
190 tetraethylammonium hydroxide (35 %, Sigma-Aldrich) were homogenized. The first solution was then poured in the second one. Successively, 1.26 g of sodium aluminate (56.7 %, Sigma-Aldrich) then 6.01 g of Aerosil 130V (100 %, Degussa) were added to the obtained solution. The gel was hydrothermally treated at 150 °C for 16 days in a Teflon® lined stainless steel autoclave. The product was filtered and washed extensively with deionized water. Finally, the

195 sample was calcined at 550 °C during 5 hours with a heating rate of 1 °C.min⁻¹ in order to remove the organic template.

2.2. Ion exchange process

In both cases, the Si/Al molar ratio of the Beta samples is close to 10-12 (see **Table 4**). The negative charge of the framework was compensated by sodium cations and H⁺ arising from the thermal degradation of TEA⁺ cations. The Na/Al molar ratios of parent MC and SC samples were equal to 0 and 0.2, respectively. Post-synthesis treatments were carried out to increase the content of extra-framework sodium cations in both zeolite samples. These samples were Na⁺-ion-exchanged (H⁺ to Na⁺ cation exchanged) with a 1 M NaCl aqueous solution heated at 50 °C during 5 hours. Typically, 1 g of zeolite Beta is soaked in 25 mL of this NaCl solution. The ion exchange process was repeated three times for MC and twice for SC in order to increase the Na/Al molar ratio to 0.8 for both samples.

Hereafter the different samples are defined as MC_x and SC_x where x denotes the Na/Al molar ratio of the zeolite deduced from XRF analysis with x = 0, 0.2 or 0.8.

210 The exchange rates were calculated according to the equation (1) and are reported in **Table 1**:

$$\text{Exchange rate (\%)} = \left(\frac{H_{(i)} - H_{(f)}}{H_{(i)}} \right) \times 100 = \left(\frac{Na_{(f)} - Na_{(i)}}{Al - Na_{(i)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

We made the hypothesis that for an exchange rate of 0 %, the number of H⁺ (H_i) was equal to the number of Al (including extra-framework aluminum (EFAL)) in the sample. The exchange was followed by determining the amount of Na in the sample (Na_(i) and Na_(f)) correspond to the number of Na⁺ in samples before and after exchange, respectively).

Table 1 Exchange rates of Na⁺-exchanged samples

Samples	Exchange rate (%)
Exchanged microcrystals of zeolite Beta (MC _{0.8})	80
Exchanged small crystals of zeolite Beta (SC _{0.8})	75

2.3. Characterization methods

225 The purity and the crystallinity of the samples were determined by XRD analysis. A PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu/K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and θ - 2θ mounting (Bragg-Brentano geometry) was used to record XRD powder patterns. The latter were registered in 2θ range from 3 to 50 with a scanning step of 0.017° in 2θ .

230

The morphology, homogeneity and particle sizes of the different samples were investigated with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL30 FEG).

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were carried out with a Micromeritics ASAP 2420
 235 MP instrument at 77 K. Prior to each manometric experiment, around 80 mg of calcined samples were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 300 °C for 15 h. Equivalent specific surface areas are calculated using BET equation ($10^{-6} < p/p^\circ \leq 0.05$) according to the criteria given by Walton *et al.* (Walton 2007) and micropore volumes are obtained from the *t*-plot method (Rouquerol 1999).

240

Si, Al and Na contents were determined by X-Ray Fluorescence spectrometry (Philips, Magic X spectrometer).

¹H decoupled ²⁹Si MAS and ¹H-²⁹Si CPMAS NMR spectra were recorded at room
 245 temperature on a Bruker Advance II 300 MHz spectrometer (7.1 T) whereas ²⁷Al NMR spectra were obtained from a Bruker Advance II 400 MHz spectrometer (9.4 T). The recording conditions are reported in **Table 2**.

Table 2 Recording conditions of the ^1H decoupled ^{29}Si MAS, ^1H - ^{29}Si CPMAS and ^{27}Al NMR spectra

250

	^{29}Si		^{27}Al
	^1H decoupled MAS	CPMAS	
Chemical shift reference	TMS*	TMS*	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺
Rotor size (mm)	7	7	4
Frequency (MHz)	59.61	59.61	104.3
Pulse width (μs)	1.97	5	0.5
Flip angle	$\pi/6$	$\pi/2$	$\pi/12$
Contact time (ms)	/	5	/
Recycle time (s)	80	1	0.5
Spinning rate (kHz)	4	4	12
Scans number	777	21 500	1270

* TMS: TetraMethylSilane

2.4 Adsorption experiments

255 2,3-DCDD adsorption isotherms are made in liquid phase. These adsorption measurements have already been described in previous studies (Ben Abda 2015; Mercury 2011; Mercury 2013). Briefly, these measurements are performed by the depletion method. The amount of adsorbed dioxin in zeolite at equilibrium (N_{eq}) was estimated with the equation (2):

$$N_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{m_s} \quad (2)$$

260 with, at constant temperature, C_i : the initial concentration of dioxin in isooctane (solvent), C_{eq} : the equilibrium concentration, m_s : the zeolite mass and V : the volume of solution exposed to the zeolite adsorbent .

265 Adsorption isotherms were established with the amount of adsorbed dioxin into a given quantity of zeolite (N_{eq}) plotted as a function of the dioxin concentration at equilibrium

(Ceq). Prior each dioxin adsorption, the zeolites were previously activated at 350 °C under air atmosphere in order to eliminate any adsorbed water as far as possible.

270 For each experiment, 20 mg of activated zeolite were placed into a vial in contact with 1 ml solution of dioxin. Standard solutions of dioxins were prepared with dry isooctane. Vials were heated at 50 °C for 2 h. Preliminary studies have shown that equilibrium was achieved under these conditions.

275 After centrifugation or filtration of the suspension described in the previous section, a volume of *ca.* 0.5 mL was taken from the supernatant in order to determine the equilibrium concentration. Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) was performed on a PerkinElmer® GC Clarus 600 ion trap mass spectrometer (PerkinElmer®, Clarus 600T, France) operating in the electron impact ionization mode. An auto sampler (PerkinElmer®, France) was used for the injection of reproducible liquid sample volumes. The injector was
280 used in splitless mode. 1 µL of solution was injected with a split ratio of 30:1 until the next injection to flush the injector of any contaminants. The injector oven was maintained at 250 °C to ensure volatilization of even the heaviest PCDD. Also, the transfer line from the column oven to the ion trap was kept at 300 °C.

285 An Elite 5MS column (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm film thickness) was used. The carrier gas used was helium, at a constant pressure of 1.24 bar. The temperature program of the column oven was:

- 60 °C for 10 min
- Increase at 40 °C.min⁻¹ up to 300 °C
- 300 °C for 10 min.

290

The mass spectrometer was an ion trap operating under electron impact (EI) mode with Electron ionization energy of 30 eV, scanning in a mass range (m/z) 50-300 amu.

295 As mentioned above, 1,2-dichlorobenzene adsorption kinetics in zeolite Beta samples were realized in gas phase. This study was conducted using a Setaram® TGA 92 thermobalance under dynamic conditions. All samples were activated at 200 °C during 4 hours. The sorption of pollutants was then performed at 25 °C with a relative pressure of $p/p^\circ = 0.5$ (p is the vapor pressure and p° is the saturation vapor pressure of 1,2-dichlorobenzene at 25 °C i.e., $p^\circ = 1.36$ mmHg). The relative pressure $p/p^\circ = 0.5$

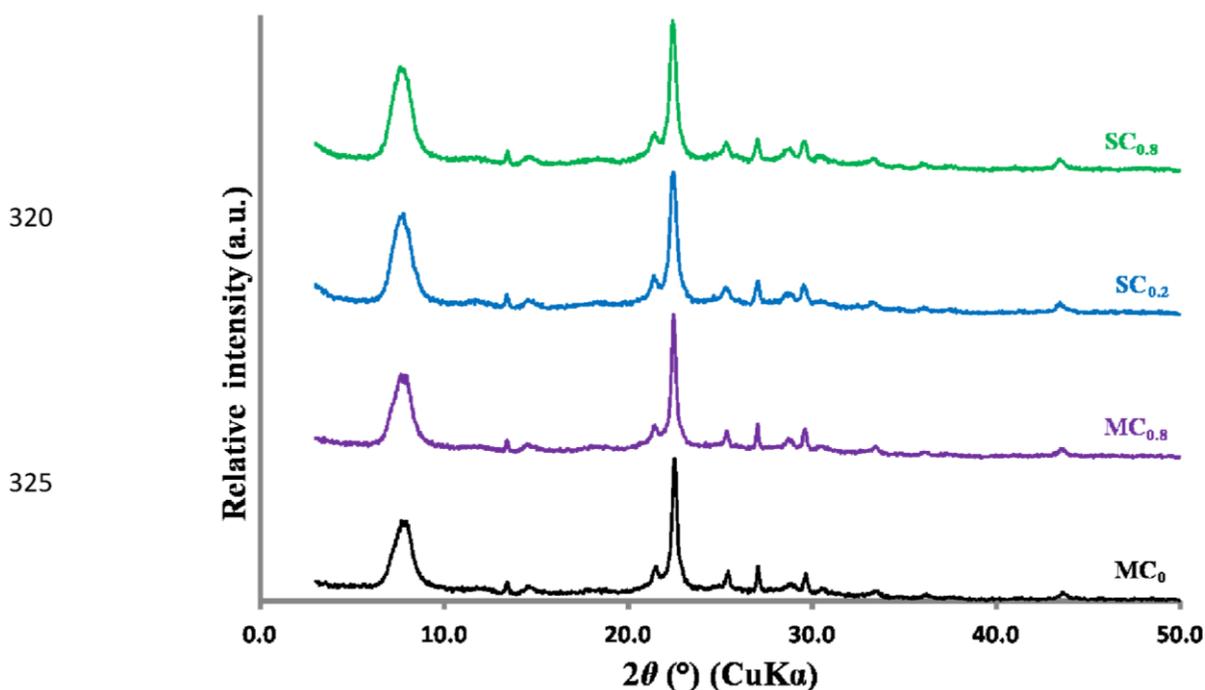
300 was obtained by setting the pressures of auxiliary gas ($N_2 + 1,2$ -dichlorobenzene) and
 carrier gas (N_2) to 1.0 bar at the inlet of the oven and controlled by measuring the gas
 flow rate at the outlet of the oven. The gas flow rate was stabilized at 70 mL/min. Due
 to the sorption phenomenon, the mass variations of the zeolitic samples were registered
 during the time of adsorbent-adsorbat contact thereby obtaining a kinetic adsorption
 305 curve (Cosserson 2013; Bell 2011; Rioland, Daou 2016).

3. Results and discussion

310 Structural and textural characterizations of zeolites

The XRD patterns of micrometer sized (MC) and small crystals (SC) are given in **Fig. 2**. They
 present peaks characteristic of the structure of zeolite Beta. As expected, the structure is
 preserved after the Na^+ -ion exchange in both cases.

315



330 **Fig. 2** XRD patterns of the parent zeolite samples (MC_0 and $SC_{0.2}$) and Na^+ -ion-exchanged
 samples ($MC_{0.8}$ and $SC_{0.8}$)

As stated in the introduction, zeolite Beta corresponds to a mixture of at least two polymorphs. According to the study of Treacy *et al.* which allows to determine the proportion of A and B polymorphs, in all Beta zeolite samples present in this study, the estimated proportion of A and B polymorphs is close to 40 % and 60 %, respectively (highlighted by the arrow in **Fig. 3**) (Treacy 1991). Additionally, this estimation is confirmed by a powder X-ray diffraction computational study of zeolites Beta with a Si/Al molar ratio close to 10 which highlights a slight preference (close to 60 %) for polymorph B (Newsam 1988).

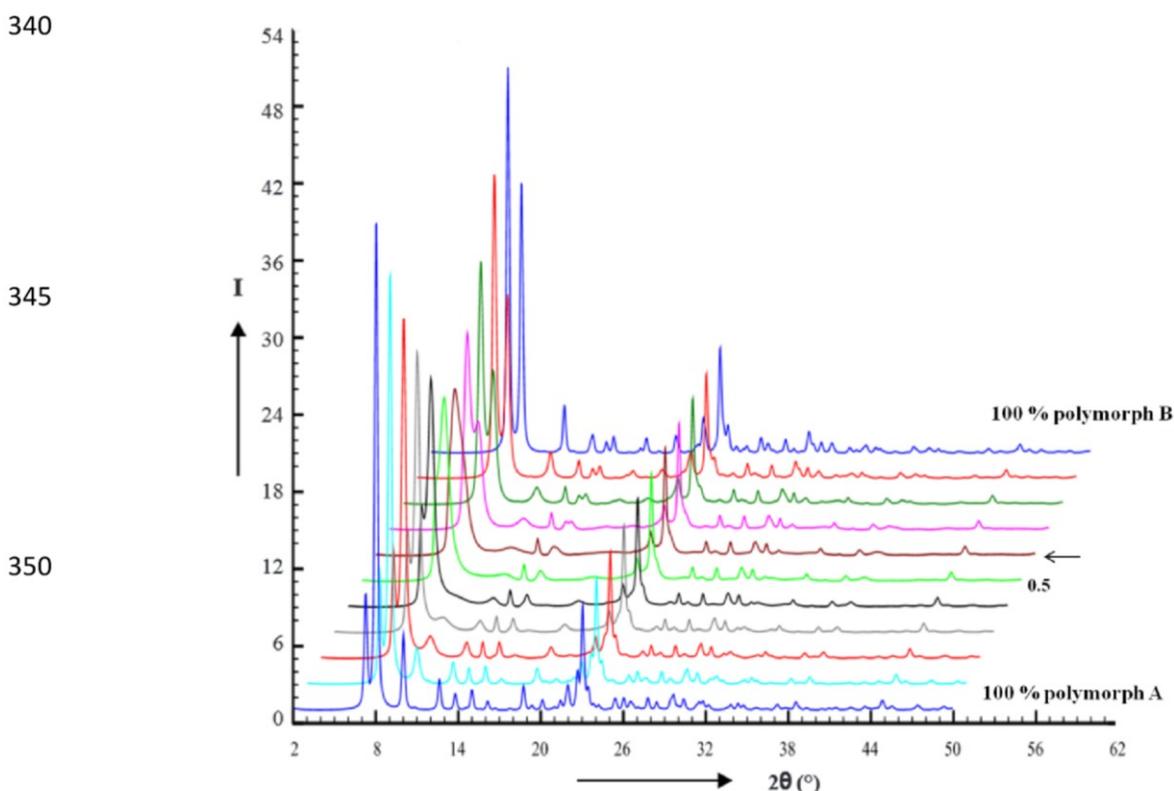
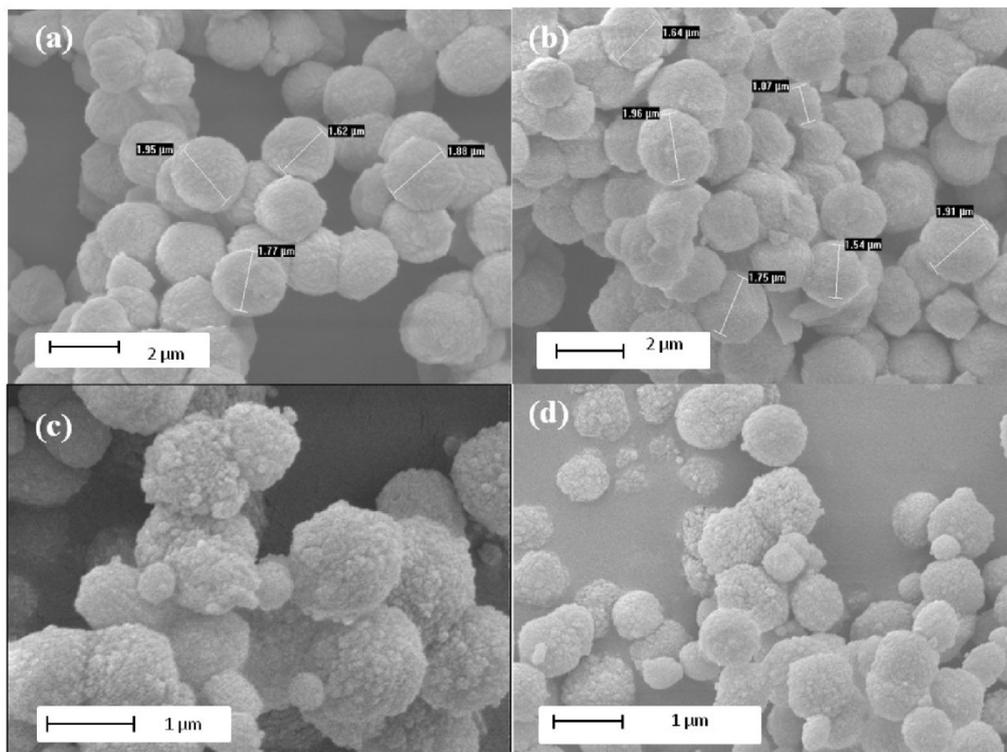


Fig. 3 Simulated powder patterns of Polymorph A-Polymorph B series in steps of 10 % intergrowth (Treacy 1991; Newsam 1988). The arrow corresponds to the best approximation of the powder patterns of our samples.

Scanning electron micrographs of MC and SC samples are given in **Fig. 4**. In both case spherical particles with size ranging from 1 - 2 μm for MC samples (see **Fig. 4** (a) and (b)) and around 0.2 - 1 μm for SC samples (see **Fig. 4** (c) and (d)) are observed. However, from TEM analysis (not reported), the particles of SC samples consist of aggregates of nanometer size particles of 40 nm.

365

370



375

380

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the parent zeolite samples: MC₀ (a) and SC_{0.2} (c) and Na⁺-ion-exchanged samples: MC_{0.8} (b) and SC_{0.8} (d)

385

390

The nitrogen sorption measurements confirm the good crystallinity of micro- and small crystals with a micropore volume (0.24-0.25 cm³/g) close to the one reported in the literature for the zeolite Beta (see **Fig. 5** and **Table 3**) (Zhang 2013). The textural data clearly demonstrated that neither the micropore volume or the BET surface are affected by the exchange steps. The hysteresis observed for both SC samples at high relative pressures (0.4-0.95) reveals the presence of an interparticular mesoporosity which is due to the small zeolite nanoparticles (~ 40 nm) constituting the SC of zeolite Beta crystals as confirmed by TEM analysis (not reported).

395

400

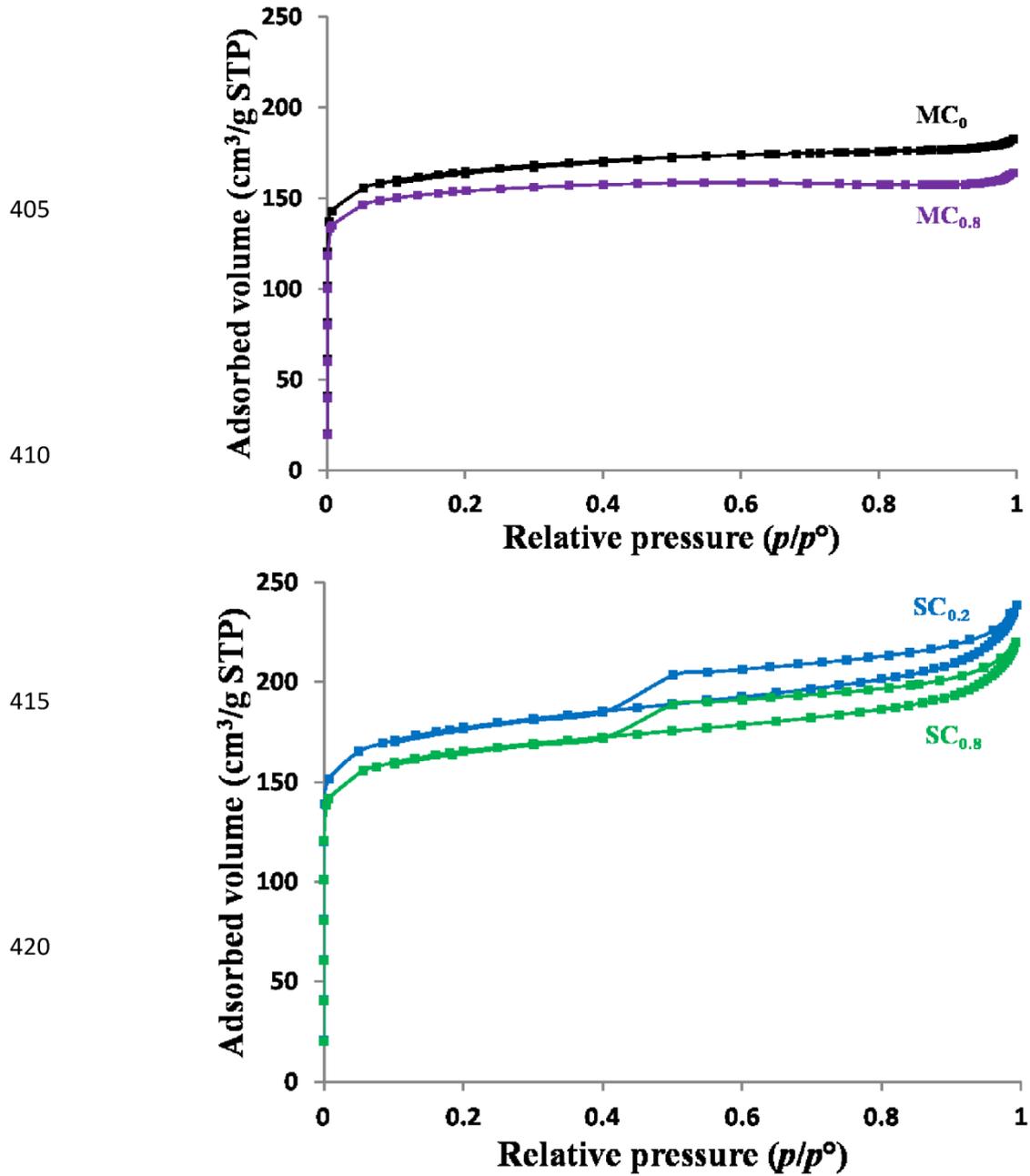


Fig. 5 Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K of the parent zeolite samples (MC₀ and SC_{0.2}) and Na⁺-ion-exchanged samples (MC_{0.8} and SC_{0.8})

435 **Table 3** Textural properties of the parent zeolite samples (MC₀ and SC_{0.2}) and Na⁺-ion-exchanged samples (MC_{0.8} and SC_{0.8})

Samples	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)
MC ₀	541	0.25
MC _{0.8}	525	0.24
SC _{0.2}	547	0.25
SC _{0.8}	541	0.24

440 ^a S_{BET}: specific surface area, ^b V_{micro}: micropore volume (determined by the *t*-plot method)

For all samples, the silicon to aluminum molar ratios determined by XRF spectroscopy were estimated between 10 and 12 as reported in **Table 4**.

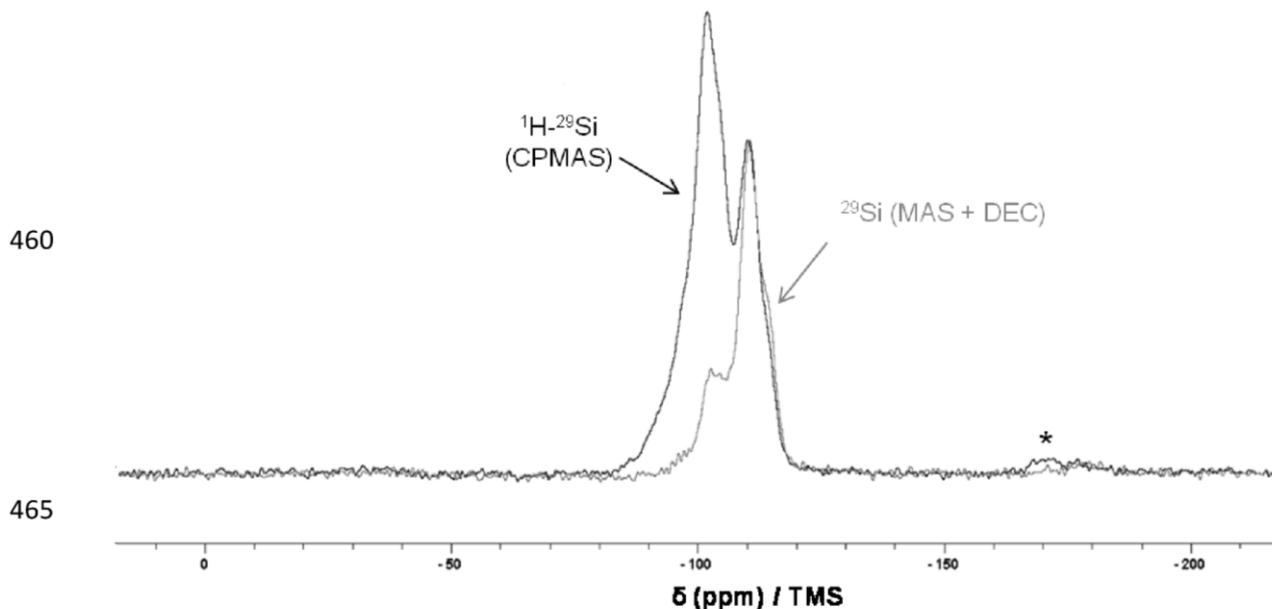
445

Table 4 Silicon to aluminum and sodium to aluminum molar ratios of parent (MC₀ and SC_{0.2}) and ion-exchanged (MC_{0.8} and SC_{0.8}) samples

Samples	Si/Al	Na/Al	Zeolite idealized formula (dehydrated form)
MC ₀	10	0	H ₆ [Al ₆ Si ₅₈ O ₁₂₈]
MC _{0.8}	12	0.8	Na ₄ H ₁ [Al ₅ Si ₅₉ O ₁₂₈]
SC _{0.2}	10	0.2	Na ₁ H ₅ [Al ₆ Si ₅₈ O ₁₂₈]
SC _{0.8}	12	0.8	Na ₄ H ₁ [Al ₅ Si ₅₉ O ₁₂₈]

450 Besides, solid state NMR spectroscopy was used to investigate the local bonding environment
 in parent and ion-exchanged samples in order to determine a possible change in local order
 which may explain the different adsorption capacities. **Fig. 6** shows the ^1H - ^{29}Si CPMAS and
 the ^1H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra collected for the parent MC sample. The same trend
 is observed for the other samples.

455



460

465

Fig. 6 ^1H - ^{29}Si CPMAS and ^1H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra of MC_0 sample
 *spinning side bands

470

The ^1H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra of parent zeolite Beta agree well with that
 published by Pérez-Pariente *et al.* (Si/Al=7.6) (Perez-Pariente 1990). Peaks situated at -110.4
 ppm and at lower chemical shifts correspond to nonequivalent crystallographic silicon sites of
 Q_4 type. Wide and less intense components centered at *ca.* -104 ppm are characteristic of Q_3
 sites and could correspond to the superposition of $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$ (Perez-Pariente
 1990) and $\text{Si}(3\text{Si}, \text{O}^-)$. The intensity of this component increases in the ^1H - ^{29}Si CPMAS
 spectrum revealing thus the presence of silanol groups. The appearance of a shoulder at *ca.* -
 94.0 ppm on the ^1H - ^{29}Si CPMAS and ^1H decoupled ^{29}Si MAS spectrum can be explained by
 the presence of Q_2 sites $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{OH})$ and $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al})$.

475

480 The ^1H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra of ion-exchanged samples (not reported) do not
 highlight significant change with the spectra of parent zeolite samples. It enables to conclude
 that the exchange process does not affect the environment of Si.

The ^{27}Al NMR spectra of parent and Na^+ -ion-exchanged zeolite Beta samples are shown in Fig. 7.

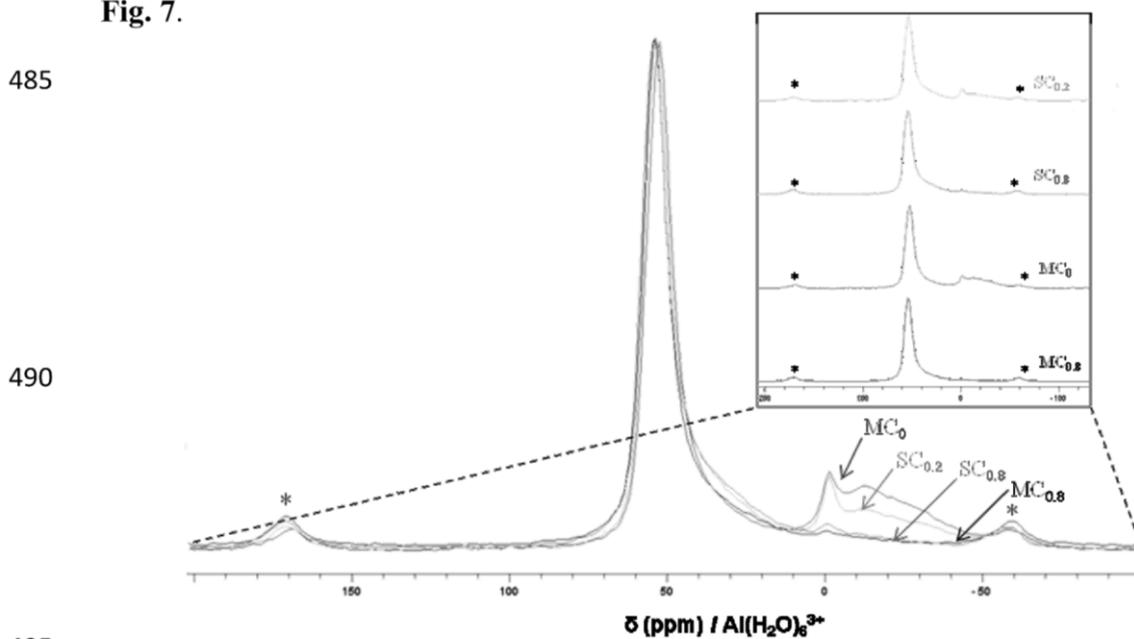


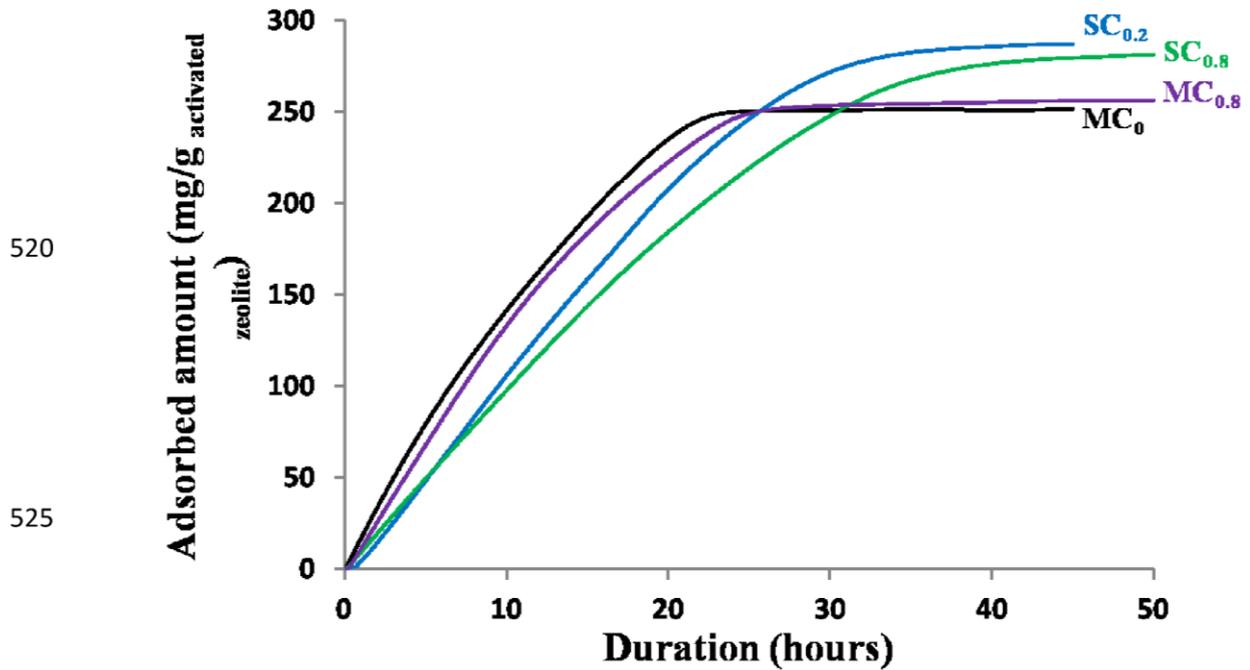
Fig. 7 ^{27}Al NMR spectra of the parent: MC_0 , $\text{SC}_{0.2}$ and Na^+ -ion-exchanged: $\text{MC}_{0.8}$, $\text{SC}_{0.8}$ samples

* spinning side bands

The spectra of the parent and ion-exchanged samples show a peak at around 54 ppm which corresponds to aluminum atoms in four-fold coordination. A broad component with a main peak at 0 ppm associated to aluminum in six-fold coordination (EFAL) is also observed. With the ion-exchanged samples, the intensity of this peak (at 0 ppm) decreases and only traces of such aluminum species are present. Such an evolution is similar to that of other extra-framework Al populations observed between - 12 and - 28 ppm and associated to hexacoordinated Al atoms in a less homogeneous environment. The low intensity of the peak at 0 ppm of exchanged samples is explained by the elimination of extra-framework aluminum species during the cation exchanges. These NMR results are in agreement with the increase of the Si/Al ratio after exchanges for both crystal types (see Table 4).

Adsorption of 1,2-dichlorobenzene

As explained in the introduction, 1,2-dichlorobenzene adsorptions were conducted in gas phase by achieving kinetics at 25 °C with a relative pressure of 0.5. These adsorption kinetics made in parent and sodium exchanged MC and SC samples are displayed in Fig. 8.



520
525
530 **Fig. 8** Adsorption kinetics of 1,2-dichlorobenzene in parent (MC₀ and SC_{0.2}) and sodium exchanged (MC_{0.8} and SC_{0.8}) zeolite Beta samples (at 25 °C and $p/p^\circ = 0.5$)

Table 5 summarizes the experimental results for the adsorption of 1,2-dichlorobenzene in all zeolite Beta samples.

535 The maximum rate of adsorption for MC of zeolite Beta (parent and exchanged samples) is reached in less than 25 hours whereas 36 and 45 hours are needed for SC of parent and sodium exchanged zeolite Beta samples, respectively. The adsorption of 1,2-dichlorobenzene in gas phase is a very slow phenomenon compared to other compound such as *n*-hexane (Rioland, Bullot 2016). This can be explained by a lower vapor pressure at 25 °C for 1,2-dichlorobenzene (1.36 mmHg) compared to *n*-hexane (151 mmHg). A slow 1,2-dichlorobenzene adsorption in FAU-type zeolite was already
540 observed (Rioland, Bullot 2016).

The quantification of the diffusion properties in zeolite Beta samples was achieved using Fick's second law (equation 3) (Fick 1855), which describes the change of the molecule concentration inside the zeolite crystals as a function of time (Karger 1992).
545 In the case of 3-dimensional space, the diffusion equation is:

$$\frac{\partial n(M,t)}{\partial t} = D\Delta n(M,t) \quad (3)$$

Where $\Delta n(M,t)$ represents the Laplacian of $n(M,t)$. D is the diffusion coefficient, M represents the location, t the time and n the concentration or particular density.

The solving of the second Fick law for an adsorbent particle of any arbitrary shape placed in a gas phase of constant concentration leads, for short times (with $q(t)/q(m) < 0.3$), to the relation (Karger 1992; Groen 2007):

$$\frac{q(t)}{q(m)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{L^2}} \sqrt{t} \quad (4)$$

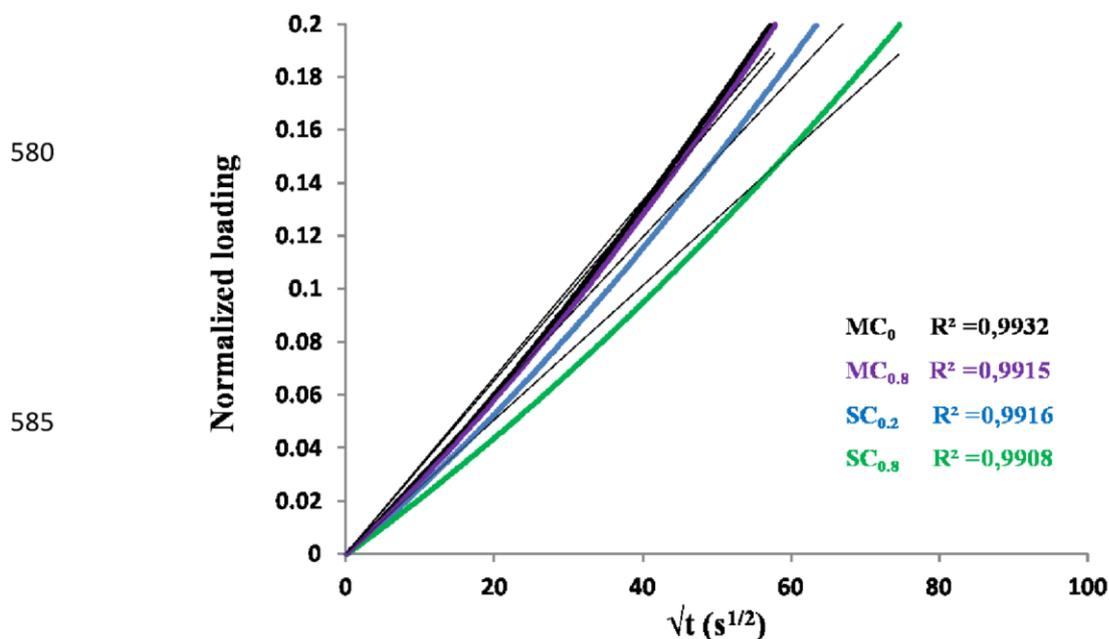
$q(t)$ is the amount adsorbed at the time t and $q(m)$ is the maximal amount adsorbed at equilibrium *i.e.*, when time tends to infinity. The ratio $q(t)/q(m)$ is the extent coefficient of the reaction so-called the normalized loading. L is called the diffusion length and is defined by the ratio of particle volume (V) to external surface area (S) $L = V/S$. Thus the diffusion coefficient can be determined from the slope of the plot normalized loading versus the square root of time for the initial stage of uptake.

For all samples the plot of the normalized loading as a function of the square root of time leads almost to a straight line, as shown in **Fig. 9**. Although the model does not fit perfectly the experimental data, the fitted data were used to analyze the tendencies. Concerning the adsorption of 1,2-dichlorobenzene, the characteristic diffusion times (L^2/D) are 116918 s for MC of parent and sodium exchanged zeolite Beta samples, 141471 s for SC parent zeolite Beta sample and 203718 s for SC exchanged zeolite Beta sample (**Table 5**).

In SC, the diffusion of 1,2-dichlorobenzene through the zeolitic structure might be slowed down by the presence of aggregates of nanometer size particles of 40 nm which is not the case for MC for which better definite crystals are observed.

Table 5 Experimental results for the adsorption of 1,2-dichlorobenzene in parent (MC₀ and SC_{0.2}) and sodium exchanged (MC_{0.8} and SC_{0.8}) zeolite Beta samples

Sample	Adsorbed amount at saturation stage (mg/g activated zeolite)	Molecules of 1,2-dichlorobenzene per unit-cell (25 °C)	Diffusion times L^2/D (s)
MC ₀	252	6.6	116918
MC _{0.8}	257	6.9	116918
SC _{0.2}	286	7.6	141471
SC _{0.8}	281	7.5	203718



580 **Fig. 9** Normalized uptake in short time of parent (MC₀ and SC_{0.2}) and sodium
 585 exchanged (MC_{0.8} and SC_{0.8}) zeolite Beta samples (at 25 °C and $p/p^\circ = 0.5$). Straight
 lines correspond to fitted data by equation (4)

Thanks to the kinetics reported in **Fig. 8**, the 1,2-dichlorobenzene adsorption capacity
 595 of the different zeolite Beta samples can be estimated.

Adsorption capacities of the parent (MC₀) and sodium exchanged (MC_{0.8}) MC are 6.6
 and 6.9 molecules per zeolite unit-cell, respectively. Values obtained for SC are 7.6
 and 7.5 molecules per zeolite unit-cell for parent (SC_{0.2}) and sodium exchanged (SC_{0.8})
 SC, respectively.

600 These results also show that the sodium exchange does not influence significantly the
 adsorption capacities of MC and SC zeolite Beta samples which are very close between the
 MC / SC parent samples and the MC / SC sodium exchanged samples. This can be explained
 by the similar pore volumes at $p/p^\circ = 0.5$ for all samples (see **Fig. 5**). The diffusion
 phenomenon in gas phase is mainly governed by the pore accessibility at the same relative
 605 pressure.

Adsorption of 2,3-DCDD

2,3-DCDD adsorptions were carried out in liquid phase by achieving isotherms. These
 610 adsorption isotherms of 2,3-DCDD from isooctane solution in parent and sodium exchanged
 MC and SC are displayed in **Fig. 10**.

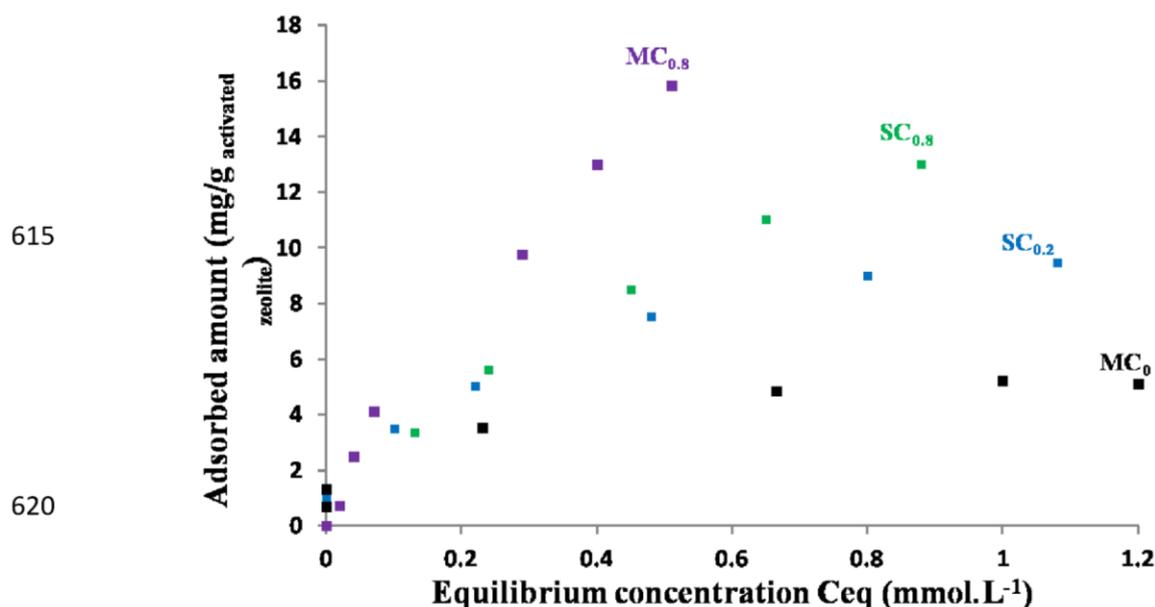


Fig. 10 Adsorption isotherms of 2,3-DCDD in parent (MC₀ and SC_{0.2}) and sodium exchanged (MC_{0.8} and SC_{0.8}) zeolite Beta samples

625

An increase of the adsorption rate is observed for the exchanged samples. This effect is attributed to the presence of sodium cations as the exchange has no significant influence on the textual properties (S_{BET} and V_{micro}) of the samples. For an equilibrium concentration of 2,3-DCDD of 0.5 mmol/L, the adsorption capacity of the MC and SC samples is multiplied by 4 and 1.3, respectively thanks to the sodium exchange. This trend is in agreement with our previous works which show firstly that pure silica zeolite Beta (without sodium cation) does not adsorb the dioxin 2,3-DCDD (Mercury 2011) and secondly, that sodium cations, as charge compensating cations in FAU and EMT-type zeolites increase the adsorption capacities of these zeolites (Mercury 2013). In this last study, the nature (H^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , K^+ and Ag^+) and the content (exchanged rates between 70 -98 %) of exchangeable cations on the adsorption of dioxin were investigated. For both zeolite structure types, a higher dioxin adsorption rate was observed for the sodium forms. The adsorption of 2,3-DCDD could be due to its interaction with the cations because it had already been demonstrated that the interaction between the aromatic ring and sodium cations ($\pi-\pi$ interactions) is favourable (Daems 2006).

As mentioned in the introduction, the use of nanocrystals was intended to highlight a possible influence on adsorption capacities and kinetics. Nanocrystals were often referenced as more competitive than traditional microcrystals due, in part, to surface defects and to the increase of the external surface (Klabunde 1996; Xue 2012). The

645

agglomeration of the nanocrystals during the adsorption of 2,3-DCDD experiments causes an underestimation of the adsorption capacity (due to the lower accessibility of the pore in the SC crystals constituted by the agglomeration of nanocrystals) compared to what it could have been with discrete nanocrystals. However, it is important to note that the adsorption capacity for parent nanocrystals ($SC_{0.2}$) is higher than that one observed for microcrystals (MC_0) due to the presence of a larger amount of sodium in the first case.

655 4. Conclusion

The 2,3-DCDD adsorption capacities on aluminosilicate zeolite Beta are enhanced for a large amount of sodium compensating cation which is in agreement with the previous results obtained with FAU-type zeolite. Indeed, in this present study, adsorption capacities and kinetics are more important in the case of exchanged zeolite samples than in the case of parent zeolite Beta samples. However, these adsorption capacities are lower than those obtained in previous studies for other zeolites such as FAU-type zeolite (NaX : > 110 mg/g and NaY : > 32 mg/g) and EMT-type zeolite (EMC-2: 70 mg/g) but higher than adsorption capacities of MFI-type zeolite and pure silica Beta zeolite for which no adsorption was found. 1,2-dichlorobenzene adsorption capacities obtained in gas phase are widely higher (250-290 mg of 1,2-dichlorobenzene adsorbed per gram of zeolite) than those obtained for 2,3-DCDD adsorption in liquid phase. This study allowed to confirm the trend observed in liquid phase for the FAU-type zeolite on the kinetic and adsorption capacity which depend on the amount of sodium cations. It also shows that the aluminosilicate zeolite Beta is a promising adsorbent for gas phase adsorption of 1,2-dichlorobenzene.

675

680 **References**

- ADEME, Avis de l'ADEME « L'incinération des déchets ménagers et assimilés », Décembre 2012, 1-6
- ADEME, Guide pratique « La pollution de l'air extérieur », Mai 2015, 7385
- 685 Astafan A., Benghalem M. A., Pouilloux Y., Patarin J., Bats N., Bouchy C., Daou T. J., Pinard L., *J. Catal.*, 336, 1-10 (2016)
- Atkinson J. D., Hung P. C., Zhang Z., Chang M. B., Yan Z., Rood M. J., *Chemosphere*, 118, 136-142 (2015)
- 690 Bartholomew C. H., Farrauto R. J., In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, J.Wiley and Sons, London (2006)
- Bell J. G., Zhao X., Uygur Y., Thomas K. M., *J. Phys. Chem. C*, 115, 2776-2789 (2011)
- Ben Abda M., Schäf O., Zerega Y., *Microporous Mesoporous Mater.*, 217, 178-183 (2015)
- Bertinchamps F., Gregoire C., Gaigneaux E. M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 66, 10-22 (2006)
- 700 Bhaskar B. V., Mehta V. M., *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 301-315 (2010)
- Bonvalot L., PhD Thesis, Aix-Marseille University (2013)
- 705 Cambor M. A., Corma A., Valencia S., *J. Mater. Chem.*, 8, 2137-2145 (1998)
- Cárdenas Rodríguez M., Dupont-Courtade L., Oueslati W., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 53, 1-9 (2016)
- 710 Čejka J., Centi G., Perez-Pariente J., W. Roth *J. Catal. Today*, 79, 2-15 (2012)
- Corma A., *Chem. Rev.*, 95, 559-614 (1995)
- Cosseron A. -F., Daou T. J., Tzanis L., Nouali H., Deroche I., Coasne B., Tchamber V., *Microporous Mesoporous Mater.*, 173, 147-154 (2013)
- 715 Daems I., Leflaive P., Méthivier A., Baron G. V., Denayer J. F. M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 96, 149-156 (2006)
- 720 Davis M. E., *Nature*, 417, 813-821 (2002)
- Debecker D. P., Bertinchamps F., Blangenois N., Eloy P., Gaigneaux E. M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 74, 223-232 (2007)
- 725 Do L., Xuan T. H., Lundstedt S., Haglund P., *Anal. Methods*, 5, 1231-1237 (2013)
- Everaert K., Baeyens J., *J. Hazard. Mater.*, 109, 113-139 (2004)

- 730 Fagan S. B., Santos E. J. G., Filho A. G. S., Filho J. M., Fazzio A., Chem. Phys. Lett., 437, 79-82 (2007)
- Fick A., Poggendorffs Annalen, 94, 59-86 (1855)
- 735 Floret N., Lucot E., Badot P. M., Mauny F., Viel J. F., Chemosphere, 68, 1419-1426 (2007)
- Gannoun C., Turki A., Kochkar H., Delaigle R., Eloy P., Ghorbel A., Gaigneaux E.M., Appl. Catal. B, 147, 58-64 (2014)
- 740 Groen J. C., Zhu W., Brouwer S., Huynink S. J., Kapteijn F., Moulijn J. A., Pérez-Ramirez J., J. Am. Chem. Soc., 129, 355-360 (2007)
- Guan Y., Liu Y., Wu W., Sun K., Li Y., Ying P., Feng Z., Li C., Langmuir, 21, 3877-3880 (2005)
- 745 Inoue K., Kawamoto K., Chemosphere, 70, 349-357 (2008)
- Jager R., Schneider A. M., Behrens P., Henkelmann B., Schramm K.-W., Lenoir D., Chem. Eur. J., 10, 247-256 (2004)
- 750 Kabalan I., Rioland G., Nouali H., Lebeau B., Rigolet S., Fadlallah M.-B., Toufaily J., Hamiyeh T., Daou T. J., RSC Adv., 4, 37353-37358 (2014)
- Kabalan I., Lebeau B., Nouali H., Toufaily J., Hamieh T., Koubaissy B., Bellat J.-P., Daou T. J., J. Phys. Chem. C, 120 (5), 2688-2697 (2016)
- 755 Karger J., Ruthven D. M., Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1992)
- 760 Klabunde K. J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D. G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., Zhang D., J. Phys. Chem., 100, 12142-12153 (1996)
- Kulkarni P. S., Crespo J. G., Afonso C. A. M., Environ. Int., 34, 139-153 (2008)
- 765 Leichsenring S., Lenoir D., May H. G., Schramm K.-W., Kettrup A., Chemosphere, 32, 9, 1763-1770 (1996)
- Liu Z., Wang Y., Xie Z., Chinese J. Catalysis, 33, 22-38 (2012)
- 770 McGregor D. B., Partensky C., Wilbourn J., Rice J. M., Environ. Health Perspect., 106, 755-760 (1998)
- McKay G., Chem. Eng. J., 86, 343-368 (2002)
- 775 Mercury M., Denoyel R., Simon-Masseron A., Carette M., Zerega Y., Patarin J., Soulard M., Reynard C., Janulyte A., Adsorption, 17 (4), 747-758 (2011)

- Mercury M., Zouaoui N., Simon-Masseron A., Zerega Y., Reynard-Carette C., Denoyel R., Carette M., Soulard M., Janulyte A., Patarin J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 177, 25-31 (2013)
- 780 Newsam J. M., Treacy M. M. J., Koetsier W. T., De Gruyter C. B., *Proc. R. Soc. London*, 420, 375-405 (1988)
- Perez-Pariente J., Sanz J., Fornes V., Corma A., *J. Catal.*, 124, 217-223 (1990)
- 785 Pichard A., Rapport "DIOXINES - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques", INERIS (2006)
- Rioland G., Bullo L., Daou T. J., Simon-Masseron A., Chaplais G., Faye D., Fiani E., Patarin J., *RSC Adv.*, 6, 2470-2478 (2016)
- 790 Rioland G., Daou T. J., Faye D., Patarin J., *Microporous Mesoporous Mater.*, 221, 167-174 (2016)
- 795 Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999)
- Taralunga M., Innocent B., Mijoin J., Magnoux P., *Appl. Catal., B*, 75, 139-146 (2007)
- 800 Treacy M. M. J., Newsam J. M., *Nature*, 332, 249-251 (1988)
- Treacy M. M. J., Newsam J. M., Deem M. W., *Proc. Soc. Ser.*, 433, 499-520 (1991)
- Treacy M. M. J., Higgins J. B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 5th revised edition, Elsevier, p.480 (2007)
- 805 Vallejo M., Roman M. F. S., Ortiz I., Irabien A., *Chemosphere*, 118, 44-56 (2015)
- Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., *J. Chem. Eng. Data*, 52, 499-510 (2007)
- 810 Viel J. F., Floret N., Deconinck E., Focant J. F., De Pauw E., Cahn J. Y., *Environ. Int.*, 37, 449-453 (2011)
- Walton K.S., Snurr R.Q., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8552-8556 (2007)
- 815 Xi H., Li Z., Zhang H., Li X., Hu X., *Sep. Purif. Technol.*, 31, 41-45 (2003)
- Xue Z., Ma J., Zhang T., Miao H., Li R., *Mater. Lett.*, 68, 1-3 (2012)
- 820 Yang R. T., Long R. Q., Padin J., Takahashi A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2726-2731 (1999)
- Zhang H., Xie B., Meng X., Müller U., Yilmaz B., Feyen M., Maurer S., Gies H., Tatsumi T., Bao X., Zhang W., De Vos D., Xiao F.-S., *Microporous Mesoporous Mater.*, 180, 123-129 (2013)

3.2.3) Adsorption sur les billes de zéolithe de type FAU

Pour les raisons évoquées dans le **chapitre III** (pertes de charges et colmatage des cartouches), les adsorbants doivent être mis en forme. L'adsorption du 1,2-dichlorobenzène a ainsi été étudiée sur des billes de zéolithe de type FAU (NaX Sigma-Aldrich®) décrites dans le **chapitre III**.

Les échantillons suivants sont concernés :

- **poudre** de microcristaux de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2, à titre comparatif,
- **billes (0,25 < Ø < 0,4 mm)** de microcristaux de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2 contenant **5 %** (en masse) de liant de type **CMC**,
- **billes (1 < Ø < 2 mm)** de microcristaux de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2 contenant **5 %** (en masse) de liant de type **CMC**,
- **billes (0,25 < Ø < 0,4 mm)** de microcristaux de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2 contenant **5 %** (en masse) de liant de type **Na₂SiO₃**,
- **billes (1 < Ø < 2 mm)** de microcristaux de zéolithe NaX (FAU) avec un rapport molaire Si/Al = 1,2 contenant **5 %** (en masse) de liant de type **Na₂SiO₃**.

Les résultats d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur ces échantillons sont rassemblés dans l'article publié dans le journal *RSC Advances* (Royal Society of Chemistry) inclus dans le **chapitre III**.

Les adsorptions du 1,2-dichlorobenzène ont été effectuées avec des billes des deux diamètres sélectionnés (0,25/0,4 et 1/2 mm) contenant 5 % en masse de CMC ou de Na₂SiO₃ (cf. résultats obtenus dans le **Tableau IV-10**). La poudre de zéolithe de type FAU adsorbe 29 molécules de 1,2-dichlorobenzène par maille. Quels que soient le diamètre des billes (compris entre 0,25 et 2 mm) et la nature du liant introduit, les billes zéolithiques adsorbent environ 25-27 molécules de 1,2-dichlorobenzène.

Les temps de diffusion sont cependant plus longs pour les billes de plus grande taille (162000 s et 151000 s pour les billes « FAU - CMC 1/2 mm » et « FAU - Na₂SiO₃ 1/2 mm » respectivement contre 141000 s pour les billes « FAU-CMC 0,25/0,4 mm » et « FAU-Na₂SiO₃ 0,25/0,4 mm »). Ceci peut s'expliquer par une distance à parcourir par la molécule sonde jusqu'aux micropores situés dans le cœur de la bille plus importante dans le cas des

billes de grande taille. Le caractère organique de la CMC accentue également ce phénomène pour les billes de taille 1/2 mm.

Enfin, il est à noter que quels que soient la taille des billes et le liant utilisé, la mise en forme favorise une diffusion plus rapide du 1,2-dichlorobenzène par rapport à la poudre zéolithique (cf. **Tableau IV-10**). Ceci peut s'expliquer par le fait que les micropores sont plus rapprochés les uns des autres lorsque la poudre est mise en forme permettant ainsi une meilleure diffusion des molécules de 1,2-dichlorobenzène.

Plus de détails sur ces travaux sont donnés dans la publication présente dans le **chapitre III**.

Tableau IV-10 : Résultats d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur la zéolithe de type FAU sous forme de poudre et de billes avec 5 % en masse de liant (CMC ou Na₂SiO₃) de tailles variables (0,25 à 0,4 mm (0,25/0,4 mm) et 1 à 2 mm (1/2 mm))

Zéolithes	Temps à saturation t_{sat} (heures)	Quantités adsorbées à saturation (mg/g zéolithe activée) (a)	Nombres de molécules de 1,2-dichlorobenzène par maille de zéolithe	Temps de diffusion caractéristique du 1,2-dichlorobenzène à un taux d'avancement inférieur à 0,3 (secondes) (b)
FAU NaX	37	316	29,0	203000
Billes « FAU - CMC 0,25/0,4 mm »	28	273	25,4	141000
Billes « FAU - CMC 1/2 mm »	37	265	24,6	162000
Billes « FAU - Na ₂ SiO ₃ 0,25/0,4 mm »	25	260	24,1	141000
Billes « FAU - Na ₂ SiO ₃ 1/2 mm »	26	271	25,1	151000

(a) Les capacités d'adsorption en nombre de molécules d'adsorbat par maille de zéolithe sont calculées en considérant 100 % de zéolithe déshydratée.

(b) Le taux d'avancement est calculé en divisant la quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée à l'instant t par la quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée à saturation.

3.2.4) Adsorption sur différents matériaux de type MOF

Au même titre que les matériaux zéolithiques, l'influence de la structure de matériaux de type MOF sur l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène a été étudiée.

Les MOFs suivants, issus de synthèses décrites dans le **chapitre II** et l'**Annexe 2**, sont concernés :

- **CPO-27(Ni)**,
- **ZIF-8(Zn)**,
- **UiO-66(Zr)**,
- **MIL-101(Cr)**.

Les résultats des cinétiques d'adsorption sur ces différents matériaux sont présents sur la **Figure IV-11** et les valeurs relatives reportées dans le **Tableau IV-11**. Les résultats d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur la zéolithe NaX (**FAU**, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2) ont été ajoutés à titre comparatif.

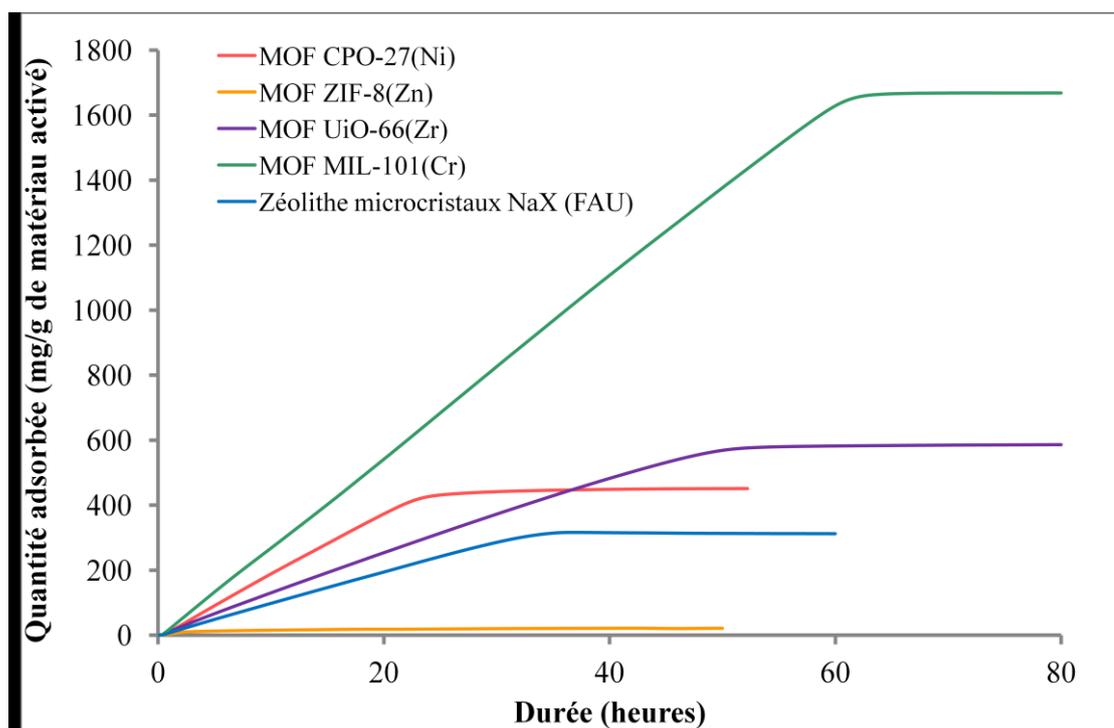


Figure IV-11 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les MOFs : **CPO-27(Ni)**, **ZIF-8(Zn)**, **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)** et sur la zéolithe NaX (**FAU**, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2) sous forme de poudre de taille micrométrique. Les différents matériaux ont été activés, *in situ*, sous diazote suivant leur stabilité thermique respective ; ainsi, une température d'activation (palier d'une heure) de 200 °C dans le cas des MOFs **CPO-27(Ni)** et **ZIF-8(Zn)** et une température de 250 °C dans le cas des MOFs **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)** sont utilisées. La zéolithe de type **FAU** est quant à elle activée à 400 °C durant 4 heures.

Tableau IV-11 : Capacités d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$) du 1,2-dichlorobenzène sur les MOFs : **CPO-27(Ni)**, **ZIF-8(Zn)**, **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)** et sur la zéolithe NaX (FAU, Sigma-Aldrich®, Si/Al = 1,2) sous forme de poudre de taille micrométrique. Les différents matériaux ont été activés, *in situ*, sous diazote suivant leur stabilité thermique respective ; ainsi, une température d'activation (palier d'une heure) de 200 °C dans le cas des MOFs **CPO-27(Ni)** et **ZIF-8(Zn)** et une température de 250 °C dans le cas des MOFs **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)** sont utilisées. La zéolithe de type FAU est quant à elle activée à 400 °C durant 4 heures.

Matériaux adsorbants/ activations	Volumes microporeux (cm ³ /g) (a)	Volumes poreux à $p/p^{\circ} = 0,5$ (cm ³ /g) (a)	Quantités adsorbées à saturation	Nombres de molécules/ maille d'adsorbant	Nombres de molécules / 1000 Å ³	Durées nécessaires pour obtenir la saturation du matériau (heures)
CPO-27(Ni) activé <i>in situ</i> , sous flux de diazote et à 200 °C durant 1 heure	0,37	0,37	450 mg/g 3,1 mmol/g	8,6	2,2	25
ZIF-8(Zn) activé <i>in situ</i> , sous flux de diazote et à 200 °C durant 1 heure	0,67	0,67	10 mg/g 0,07 mmol/g	0	0	/
UiO-66(Zr) activé <i>in situ</i> , sous flux de diazote et à 250 °C durant 1 heure	0,47	0,47	587 mg/g 4,0 mmol/g	25,9	2,9	54
MIL-101(Cr) activé <i>in situ</i> , sous flux de diazote et à 250 °C durant 1 heure	1,36	1,36	1670 mg/g 11,4 mmol/g	2112	3,0	63
NaX microcristaux activé <i>in situ</i> , sous flux de diazote et à 200 °C durant 4 heures	0,30	0,30	312 mg/g 2,1 mmol/g	28,6	2,0	37

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

L'absence d'adsorption sur le MOF **ZIF-8(Zn)** peut s'expliquer par son diamètre d'ouverture de pores trop faible (cf. détails ci-après).

A l'instar des résultats obtenus dans le cas des matériaux zéolithiques, il existe une corrélation entre le volume poreux à $p/p^{\circ} = 0,5$ et la quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée à saturation. En effet, la capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène augmente logiquement avec le volume poreux et selon l'ordre suivant : **CPO-27(Ni) < UiO-66(Zr) < MIL-101(Cr)**. A notre connaissance, aucune étude sur l'adsorption de dichlorobenzène sur les matériaux de type MOF sélectionnés et dans des conditions expérimentales comparables n'est reportée dans la littérature. Ainsi, le **Tableau IV-12** regroupe les capacités d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène mais également de molécules apparentées (xylènes ou benzène) sur les matériaux de type MOF étudiés durant cette thèse.

Tableau IV-12 : Capacités d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène et de molécules apparentées (benzène et ortho-xylène) sur des matériaux de type MOF (**CPO-27(Ni)**, **ZIF-8(Zn)**, **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)**)

MOFs	Molécules adsorbées	Conditions d'adsorption	Capacités d'adsorption	Références
CPO-27(Ni)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$	450 mg/g 3,1 mmol/g	Notre travail
	o-xylène *	125 °C, 600 Pa	201 mg/g 1,9 mmol/g	[57]
ZIF-8(Zn)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$	10 mg/g 0,07 mmol/g	Notre travail
	o-xylène *	20 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$	8-16 mg/g 0,1-0,2 mmol/g	[58]
UiO-66(Zr)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$	587 mg/g 4,0 mmol/g	Notre travail
		Simulation Monte-Carlo, à saturation	279 mg/g 1,9 mmol/g	[36]
	benzène	Simulation Monte-Carlo, à saturation	507 mg/g 6,5 mmol/g	[59]
		40 °C, isotherme, à saturation	429 mg/g 5,5 mmol/g	
o-xylène	40 °C, < 1 kPa	137 mg/g 1,75 mmol/g	[60]	
	150 °C, 120 kPa	212 mg/g 2 mmol/g	[61]	
	32 °C, $p/p^{\circ} = 0,5$	1404 mg/g 18 mmol/g	[31]	

MIL-101(Cr)	1,2-dichlorobenzène	25 °C, $p/p^\circ = 0,5$	1670 mg/g 11,4 mmol/g	Notre travail
	o-xylène *	40 °C, $p/p^\circ = 0,5$	1250 mg/g 11,8 mmol/g	[62]
		40 °C, $p/p^\circ = 0,5$	1328 mg/g 17 mmol/g	[63]
		30 °C, $p/p^\circ = 0,5$	1302 mg/g 16,7 mmol/g	[64]
	benzène	15 °C, 55 mbar	1209 mg/g 15,5 mmol/g	[65]
		25 °C, $p/p^\circ = 0,55$	1291 mg/g 16,5 mmol/g	[66]
		32 °C, $p/p^\circ = 0,5$	1404 mg/g 18 mmol/g	[31]

* o-xylène = ortho-xylène = $C_6H_4(CH_3)_2$

La capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène du MOF **CPO-27(Ni)** est presque deux fois supérieure (3,1 mmol/g pour le 1,2-dichlorobenzène comparé à 1,9 mmol/g pour l'o-xylène) à celle obtenue par Peralta *et al.* pour l'adsorption de l'o-xylène.[57] Ceci peut s'expliquer par les conditions expérimentales de ces deux études très différentes. En effet, l'estimation de l'adsorption de l'o-xylène est réalisée à 125 °C par courbes de percée alors que l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est réalisée à 25 °C par cinétiques d'adsorption. Une température de travail de 125 °C (proche de la température d'ébullition de l'o-xylène (144 °C)) peut entraîner une désorption des espèces et donc diminuer la quantité de molécules d'o-xylène adsorbées. Afin de s'assurer de l'intégrité du matériau à la suite de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène dans le MOF **CPO-27(Ni)**, des analyses effectuées par diffraction de rayons X et par thermogravimétrie sous flux de diazote ont été réalisées (non reportées dans le manuscrit) sur le matériau après adsorption. Aucune dégradation de celui-ci n'a été constatée.

En ce qui concerne le MOF **ZIF-8(Zn)**, une prise en masse très faible (quasi-négligeable comparativement aux capacités d'adsorption des autres adsorbants) est observée. Cela peut s'expliquer par le diamètre d'ouverture des cages trop faible (3,4 Å) de ce matériau par rapport à la dimension de la molécule de 1,2-dichlorobenzène (8,6 Å x 7,4 Å x 3,5 Å). Les travaux de Tu *et al.* réalisés sur l'adsorption sélective de COV (dont le benzène et l'o-xylène) sur des films de matériaux de type Zeolitic-Imidazolate Frameworks (**ZIF-7(Zn)**, **-8(Zn)**, **-9(Zn)**, **-67(Co)**, **-90(Zn)** et **ZIF-65(Zn)**) rapportent des quantités adsorbées en COV proches de celles obtenues dans cette étude.[58] En effet, les isothermes d'adsorption de benzène et d'o-xylène reportées pour le MOF **ZIF-8(Zn)** montrent une capacité d'adsorption en benzène d'environ 0,1-0,2 mmol/g (8-16 mg/g), et quasiment pas d'adsorption pour l'o-xylène pour une pression relative $p/p^\circ = 0,5$ et une température de 20 °C. Cette quantité adsorbée augmente avec la pression relative pour arriver à une quantité adsorbée de 4 mmol/g (312

mg/g) et 1 mmol/g (78 mg/g) pour le benzène et l'o-xylène respectivement à une pression relative $p/p^\circ = 0,99$ et une température de 20 °C. Selon les auteurs, à pression relative élevée (concentration en adsorbat plus élevée) un élargissement de l'ouverture des cages peut être induit, permettant ainsi la diffusion des molécules d'adsorbat. Ainsi, malgré la dimension de la molécule de benzène (diamètre cinétique = 5,3-5,9 Å) supérieure au diamètre d'ouverture des cages du **ZIF-8(Zn)** (3,4 Å), l'adsorption de ce composé pourrait se faire facilement par un élargissement de l'ouverture des cages (rendu possible par la rotation des ligands) et grâce à l'établissement d'interactions π - π entre le benzène et les ligands imidazolates de ce MOF. Dans le même sens, Peralta *et al.* ont montré que du para-xylène (diamètre cinétique = 6,7 Å) pouvait être accommodé dans du **ZIF-8(Zn)** mais dans des conditions solvothermales drastiques (2,2 MPa à 175 °C).[67, 68] Dans le cas de cette présente étude, l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène étant réalisée à une pression relative $p/p^\circ = 0,5$, l'accessibilité des cages est impossible.

Comme en témoigne le **Tableau IV-12**, une large disparité existe au niveau des valeurs de capacités d'adsorption du benzène/o-xylène sur le matériau de type **UiO-66(Zr)**. La valeur expérimentale obtenue pour l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène (4 mmol/g) se rapproche plus des résultats reportés par Ramsahye *et al.* qui avancent des capacités d'adsorption pour le benzène de 5,5 mmol/g (expérience) et 6,5 mmol/g (simulation) que ceux obtenus par simulation (1,9 mmol/g).[59] Selon les travaux de Ramsahye *et al.*, l'adsorption du benzène est en partie contrôlée par la capacité de ce composé à s'arranger de la meilleure façon possible, c'est-à-dire, par empilement (π stacking) dans le but d'exploiter le maximum d'espace possible (avec un degré entropique minimisé). Leur étude par simulation a montré qu'il était possible d'insérer deux molécules de benzène dans une cage tétraédrique, cela étant envisageable que si les molécules sont arrangées par empilement entre elles-mêmes et avec les noyaux aromatiques des ligands carboxyliques de l'adsorbant. Leurs résultats de capacités d'adsorption du benzène certes supérieurs à ceux obtenus pour l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sont plus proches que les autres résultats référencés (cf. **Tableau IV-12**) montrant parfois des capacités presque quatre fois inférieures. Ceci peut s'expliquer par le fait que les MOFs de type UiO présentent des défauts dus à des ligands manquant par rapport à ce qu'annonce la théorie.[33, 69] Ainsi, suivant les matériaux et les conditions de traitement, la quantité de ces défauts peut varier, conduisant à des différences de capacités d'adsorption. Il serait intéressant d'étudier davantage cette notion de défauts dans l'adsorption de dichlorobenzène. Il est prévu que cela fasse l'objet de prochaines études au sein du laboratoire.

Le MOF **MIL-101(Cr)** présente quant à lui une capacité d'adsorption encore plus importante (11,4 mmol/g), qui semble, cette fois-ci, cohérente avec différentes études menées sur l'adsorption de composés comparables au 1,2-dichlorobenzène. Par exemple, Trens *et al.* ont montré l'adsorption préférentielle de molécules de benzène dans les petites cages tétraédriques (permettant l'assemblage des cages pentagonales et hexagonales) du MOF **MIL-101(Cr)** possédant un volume poreux d'environ 1,8 cm³/g à $p/p^\circ = 0,99$ et une surface BET de 3990 m²/g.[63] La capacité d'adsorption de molécules de benzène obtenue lors de leur étude est d'environ 17 mmol/g (1328 mg/g) à $p/p^\circ = 0,5$ et à 40 °C ce qui est supérieur à ce qu'ils ont obtenu dans le cas du *n*-hexane dans les mêmes conditions (12 mmol/g représentant 1032 mg/g). Ceci a été attribué au π stacking des molécules de benzène à l'intérieur des pores contrairement aux molécules de *n*-hexane qui s'orienteraient de manière aléatoire (avec un degré d'entropie plus élevé). Cette même équipe a par la suite étudié l'adsorption de l'oxyène sur le MOF **MIL-101(Cr)**. Les résultats obtenus montrent une capacité d'adsorption de 11,8 mmol/g (mêmes propriétés texturales que leur étude précédente).[62] Ils ont montré par simulation (Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique) que les zones d'adsorption préférentielles des molécules de xylène sont constituées par les petites cages tétraédriques. Les molécules sont adsorbées de manière à former une configuration d'empilement (π stacking) sur les parois des pores avec le ligand organique, bien que d'autres interactions ressemblant à une configuration en forme de T proposée par Grimme ont également été observées lors de leurs études effectuées par simulation.[70] La configuration par empilement (π stacking) entre les molécules de xylène a déjà été décrite par Ghysels *et al.* dans leur étude sur l'adsorption sur le MOF **MIL-47(V)**. [71] Les capacités d'adsorption du benzène et de l'oxyène obtenues par Trens *et al.* sont légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas du 1,2-dichlorobenzène.

Il est à noter que par comparaison avec les autres MOFs et la zéolithe NaX (**FAU**), le MOF de type **MIL-101(Cr)** présente une capacité d'adsorption pour le 1,2-dichlorobenzène environ 70 fois plus importante en termes de nombre de molécules/maille d'adsorbant. Toutefois, cette grande différence est à relativiser puisque le volume de maille du MOF **MIL-101(Cr)** est très important. Par exemple, ce dernier est presque cinquante fois plus important que celui de la zéolithe NaX (**FAU**) (701 860 Å³ et 14 429 Å³, respectivement). Ainsi, rapporté au même volume de matériau (1000 Å³), le nombre de molécules de 1,2-dichlorobenzène adsorbé est 50% plus élevé dans le cas du **MIL-101(Cr)** comparativement à la zéolithe de type **FAU** (cf. **Tableau IV-11**).

Enfin, les cinétiques montrent que l'adsorption est plus rapide dans le cas des trois MOFs **CPO-27(Ni)**, **UiO-66(Zr)** et **MIL-101(Cr)** par rapport à la zéolithe de type **FAU**. Ceci peut s'expliquer par des diamètres de cages/canaux plus importants (pour le MOF **CPO-27(Ni)** : diamètre des canaux = 11 Å, pour le MOF **UiO-66(Zr)** : diamètre d'ouverture des cages = 5-7 Å et diamètre des cages = 7,5-12 Å et pour le MOF **MIL-101(Cr)** : diamètres cages/ouverture cages = 27 Å/12 Å pour les cages moyennes et 34 Å/16 Å pour les larges cages) que dans le cas de la zéolithe de type **FAU** (diamètres ouverture des cages = 7,4 Å). Une seconde hypothèse envisagée est la présence de sites d'adsorption préférentiels dus aux ligands organiques de type benzénique et/ou à la présence de sites acides de Lewis au niveau de la composante métallique (dans le cas des MOFs **CPO-27(Ni)** et **MIL-101(Cr)**). Ces sites de Lewis créés par l'élimination de molécules d'eau coordonnées au métal lors de la procédure d'activation peuvent, en effet, représenter des zones d'adsorption préférentielles.

3.3) Adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène

Comme précisé dans la partie 2.2) de ce chapitre, correspondant à la description des adsorbats utilisés au cours de cette thèse, le 1,2,4-trichlorobenzène a été sélectionné dans le but de « singer » la 1,2,3,4-TCDD très présente dans les émissions d'usine d'incinération de déchets.

3.3.1) Sur le MOF **MIL-101(Cr)**

Au vu des résultats prometteurs de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur le MOF **MIL-101(Cr)** (cf. partie 3.2.4)) l'étude de l'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène dans les mêmes conditions a été réalisée. Le résultat de la cinétique d'adsorption est présenté sur la **Figure IV-12**.

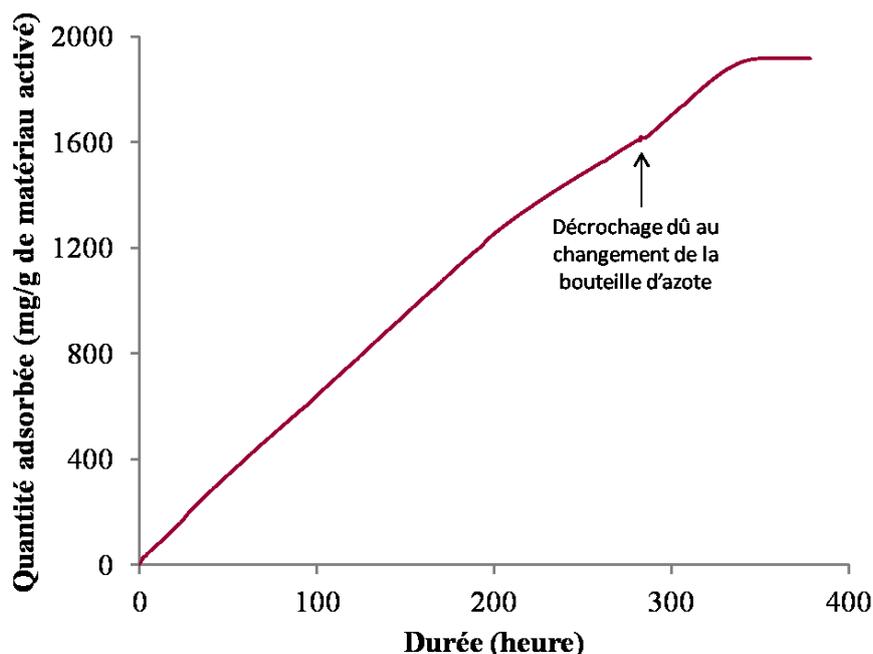


Figure IV-12 : Cinétique d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 0,5$) du 1,2,4-trichlorobenzène sur le MOF MIL-101(Cr) sous forme de poudre de taille micrométrique

Elle montre une capacité d'adsorption d'environ 10,5 mmol/g, ce qui est légèrement inférieure à celle obtenue dans le cas de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène (11,4 mmol/g). Rapportée à une maille, la capacité d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène représente environ 1940 molécules/maille de MOF MIL-101(Cr), ce qui est légèrement inférieure à celle obtenue avec le 1,2-dichlorobenzène (2112 molécules/maille, cf. **Tableau IV-11**). Ces résultats sont à nuancer en raison des conditions avec lesquelles le test d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène a été réalisé. En effet, l'équipement a dû être ouvert au cours de la phase d'adsorption compromettant ainsi la pureté de l'adsorbat. La présence d'eau potentielle au sein du circuit pourrait conduire à une surestimation de la capacité d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène. Quoi qu'il en soit, la cinétique d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène obtenue est extrêmement lente, presque six fois plus importante pour arriver à la saturation comparativement au cas de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène. En effet, le palier de saturation est atteint après une durée de 350 heures, soit 15 jours d'adsorption. Cette durée très élevée est expliquée par une pression de vapeur saturante du 1,2,4-trichlorobenzène très faible (24 Pa à 20 °C, cf. **Tableau I-9** présent dans le **chapitre I**). Dans ce cas, le flux de gaz vecteur n'est pas assez chargé en molécules de 1,2,4-trichlorobenzène pour assurer une adsorption réalisable expérimentalement. Sachant que ce test a nécessité le changement de la bouteille de diazote au cours de la cinétique d'adsorption, d'où le léger décrochage présent après une durée d'environ 275 heures d'adsorption, d'autres tests ne sont pas envisageables dans ces conditions. Une solution (adsorption en mode statique dans un dessiccateur),

explicitée dans le paragraphe suivant, a donc été envisagée pour permettre l'étude de l'adsorption de cette nouvelle molécule sonde et ainsi compléter l'étude de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène sur le MOF MIL-101(Cr). D'autres études complémentaires sur ce type de MOF ont été menées et font l'objet, au même titre que les travaux d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène, d'une publication en cours de rédaction.

Suite aux résultats précédents, la réalisation des cinétiques d'adsorption de 1,2,4-trichlorobenzène en mode dynamique n'est pas transposable aux autres absorbants en raison de la pression de vapeur saturante très faible (24,2 Pa à 20 °C) de ce composé chloré. Les tests d'adsorption de cette molécule sont donc réalisés en mode statique. L'incertitude sur les pesées et donc sur les quantités adsorbées à saturation est évaluée à 1 %.

La superposition de la cinétique d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène (mode statique, à 25 °C et à $p/p^{\circ} = 1$) avec celle du 1,2-dichlorobenzène pour comparaison est présentée sur la Figure IV-13 et les valeurs relatives sont regroupées dans le Tableau IV-13.

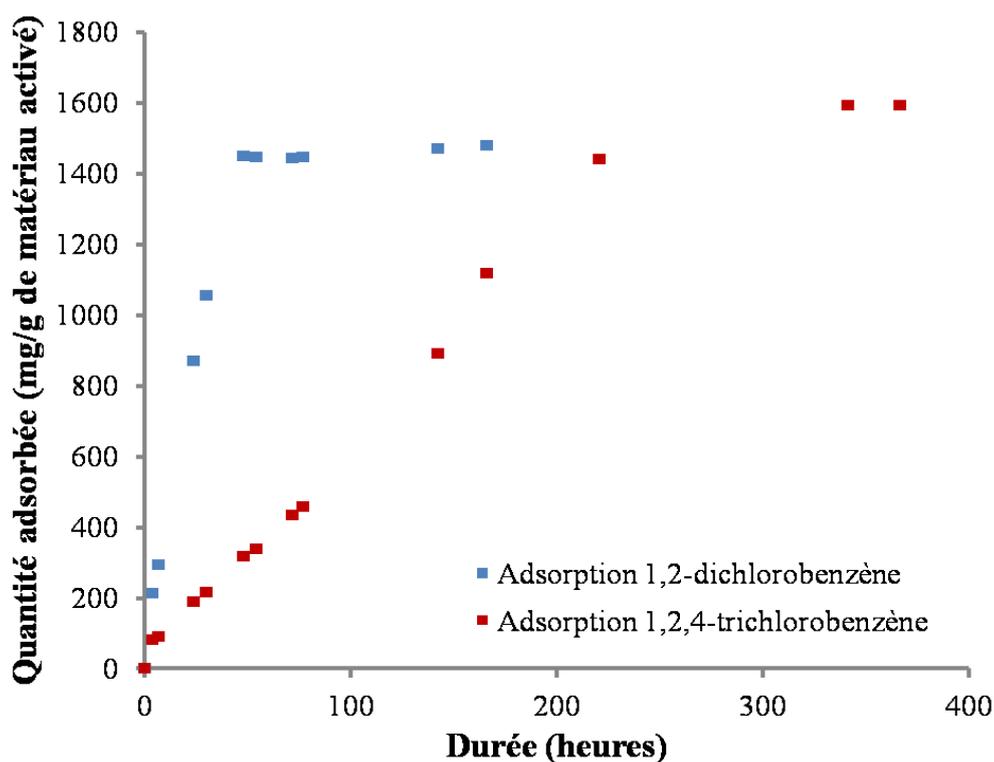


Figure IV-13 : Cinétiques d'adsorption (25 °C, $p/p^{\circ} = 1$) du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène en mode statique sur le MOF MIL-101(Cr)

Tableau IV-13: Capacités d'adsorption (25 °C, $p/p^\circ = 1$) du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène en mode statique sur le MOF **MIL-101(Cr)**

Adsorbats	Volume microporeux MIL-101(Cr) (cm ³ /g) (a)	Volume poreux à $p/p^\circ = 1$ (cm ³ /g) (a)	Quantités adsorbées à saturation	Nombres de molécules/ maille de MOF	Nombres de molécules / 1000 Å ³	Durées nécessaires pour obtenir la saturation du matériau (heures)
1,2-dichlorobenzène	1,36	1,41	1480 mg/g 10,1 mmol/g	1871	2,7	48
1,2,4-trichlorobenzène			1592 mg/g 8,8 mmol/g	1631	2,3	340

(a) Déterminés par manométrie d'adsorption/désorption du diazote

La capacité d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène sur le MOF **MIL-101(Cr)** est légèrement inférieure à celle du 1,2-dichlorobenzène en terme de nombre de molécules par maille. Ceci semble cohérent avec la taille de la molécule de trichlorobenzène plus importante que celle de la molécule de dichlorobenzène (cf. tailles des molécules dans le **Tableau I-9**).

Bell *et al.* ont montré que l'adsorption en phase gaz de molécules aromatiques (benzène et (poly)chlorobenzènes) sur des adsorbants carbonés de type graphène était gouvernée par la création d'interactions π - π entre l'adsorbat et l'adsorbant.[72] Ce phénomène peut être étendu aux adsorbants de type MOF et notamment au **MIL-101(Cr)** composé de ligands de type téréphtalates. Ils ont également constaté que l'enthalpie d'adsorption augmentait avec le « recouvrement de surface » pour l'adsorption de composés chloro-aromatiques sur des adsorbants carbonés. Ceci s'explique par le confinement des molécules d'adsorbat au sein des micropores avec l'augmentation des interactions intermoléculaires de type π - π permettant un empilement et un arrangement des cycles benzéniques plans de l'adsorbat. Il peut également être noté que les atomes de chlore présents sur le cycle benzénique des polychlorobenzènes peuvent attirer la densité électronique du cycle benzénique mais cela ne semble pas avoir d'influence sur les interactions adsorbat/adsorbant selon Bell *et al.*. Ceci laisse donc penser que la capacité d'adsorption légèrement plus faible en trichlorobenzène par rapport au dichlorobenzène n'est pas due à des interactions adsorbat/adsorbant moins favorables. L'encombrement stérique dû à l'atome de chlore supplémentaire en est probablement la raison principale.

Il est à noter que la capacité d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène obtenue dans cette étude est plus faible que celle obtenue en mode dynamique à $p/p^\circ = 0,5$ (2112 molécules/maille). Ceci peut s'expliquer par une activation du matériau moins adaptée dans

cette étude (calcination sous air) que l'étude réalisée en dynamique (*in-situ*, sous flux de diazote).

Les courbes de cinétique d'adsorption révèlent clairement une cinétique plus rapide pour le 1,2-dichlorobenzène comparativement au 1,2,4-trichlorobenzène pour de courtes durées (quelques dizaines d'heures). Par exemple, après 50 heures, environ 1500 mg de 1,2-dichlorobenzène/g de **MIL-101(Cr)** activé sont adsorbés alors que seulement 350 mg /g de **MIL-101(Cr)** le sont pour le 1,2,4-trichlorobenzène soit une différence d'un facteur supérieur à 4 (cf. **Figure IV-13**). A ce stade, une sélectivité d'adsorption pour le 1,2-dichlorobenzène ne peut être avancée car les tests ont été réalisés dans deux dessiccateurs différents et non simultanément dans le même dessiccateur.

3.3.2) Sur la zéolithe de type FAU

La même étude a été réalisée dans le cas de la zéolithe NaX (**FAU**). Toutefois, les résultats, discutables en raison de l'activation non adaptée pour ce matériau hydrophile, ne seront pas décrits dans ce manuscrit.

3.4) Etude de la co-adsorption de 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène

Cette étude de co-adsorption a été menée dans le but de déterminer une potentielle sélectivité de la zéolithe de type **FAU** * (zéolithe NaX) et du MOF **MIL-101(Cr)** vis-à-vis de composés organiques chlorés tels que le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène. La phase d'adsorption en mode statique à 25 °C a été réalisée dans un dessiccateur dont l'atmosphère est chargée en composés chlorés (cf. principe de la technique en **Annexe 1**). Les matériaux exposés aux composés chlorés sont analysés à l'aide d'une chaîne analytique comprenant un thermodésorbiteur (TD) et un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS) dont le principe est présenté en **Annexe 1**. Les paramètres d'analyse sont reportés dans le **Tableau A1-2**. Cette analyse permettra de déterminer si les composés chlorés ont été adsorbés de façon sélective.

Il est à noter qu'une double désorption des cartouches contenant le matériau exposé aux COV a été effectuée de façon systématique afin de s'assurer que la quasi-totalité des molécules piégées dans la porosité du matériau a été désorbée dans les conditions d'analyse appliquées, lors de la première thermo-désorption.

* Il convient de rappeler (cf. partie 3.3.2) de ce chapitre) que la technique d'activation de la zéolithe de type **FAU** n'est pas optimale et serait à optimiser pour permettre une étude dans les meilleures conditions.

Une quantité précise (environ 5 mg) d'adsorbant (zéolithe de type **FAU** ou MOF **MIL-101(Cr)**) exposés au 1,2-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène est introduite dans la cartouche et maintenue entre deux bouchons constitués de laine de quartz calcinée. Pour l'étude qualitative et quantitative, un standard constitué d'un mélange 50/50 (en volume) de 1,2-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène dilué au 1/100 (en volume) dans du dichlorométhane est réalisé. Un volume connu de ce mélange standard (1 μ L) est déposé sur de la laine de quartz calcinée contenue dans une cartouche et analysé dans les mêmes conditions que les échantillons de zeolithe de type **FAU** ou de MOF **MIL-101(Cr)** exposés aux composés chlorés par TD/GC/MS. Avant chaque analyse, un blanc de la chaîne analytique TD/GC/MS est effectué afin de s'assurer de l'absence de pollution.

3.4.1) Sur le MOF **MIL-101(Cr)**

Les chromatogrammes correspondant à la première et à la deuxième thermo-désorption du MOF **MIL-101(Cr)** placé dans le dessiccateur contenant du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène, et au mélange standard de ces deux derniers composés sont présentés sur la **Figure IV-14**.

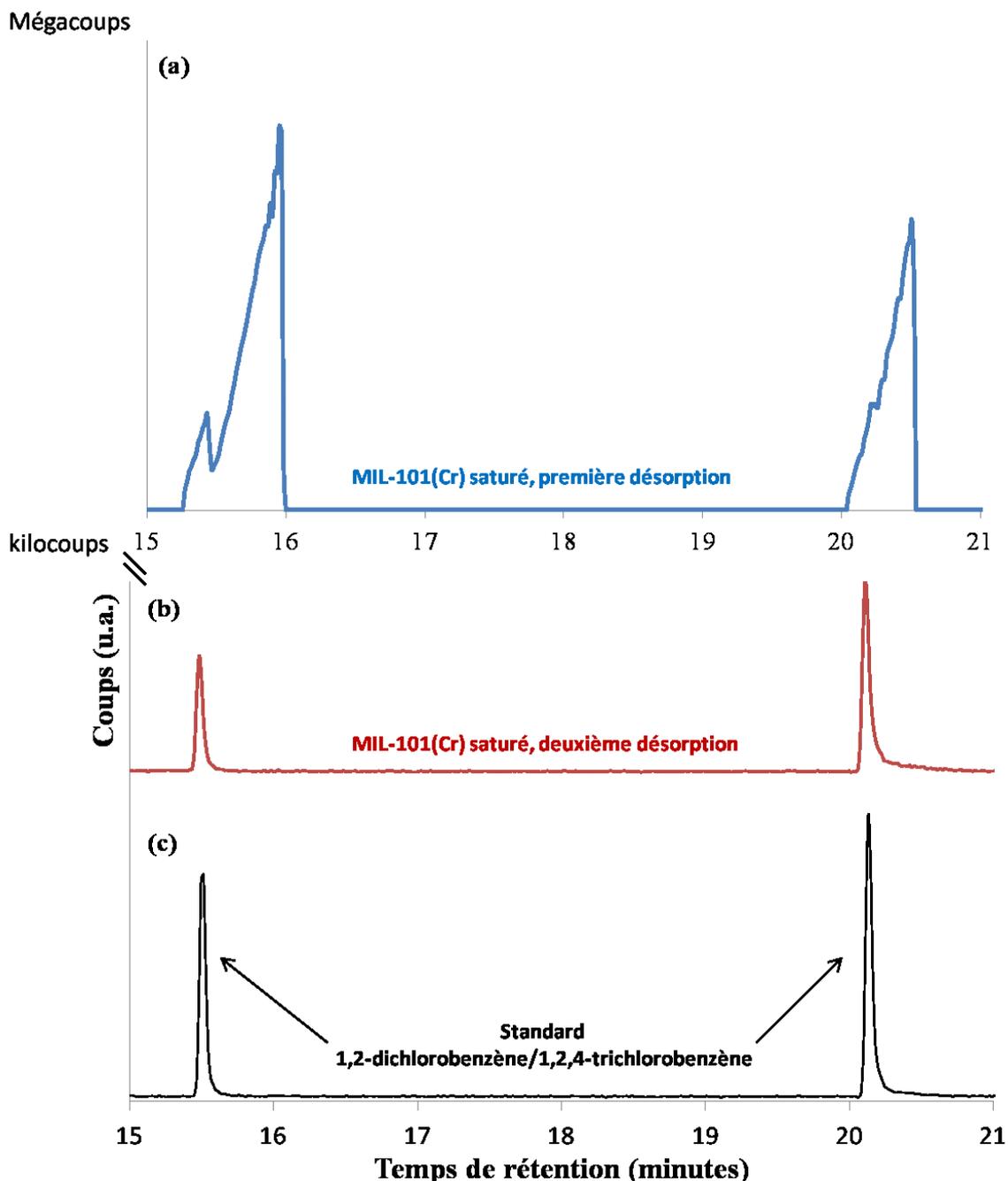


Figure IV-14 : Chromatogrammes des polychlorobenzènes émis par le MOF MIL-101(Cr) (première (a) et deuxième (b) thermo-désorptions) et du standard (c)

Les chromatogrammes indiquent que les deux composés ont été adsorbés par ce matériau. En effet, à partir de leur temps de rétention $t_r = 15,5$ min et $t_r = 20,1$ min identiques à ceux obtenus pour le mélange standard, ces composés sont identifiés comme étant le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène, respectivement.

De plus les spectres de masse expérimentaux sont similaires aux spectres de masse théoriques (base de données NIST) du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène comme représentés sur la Figure IV-15.

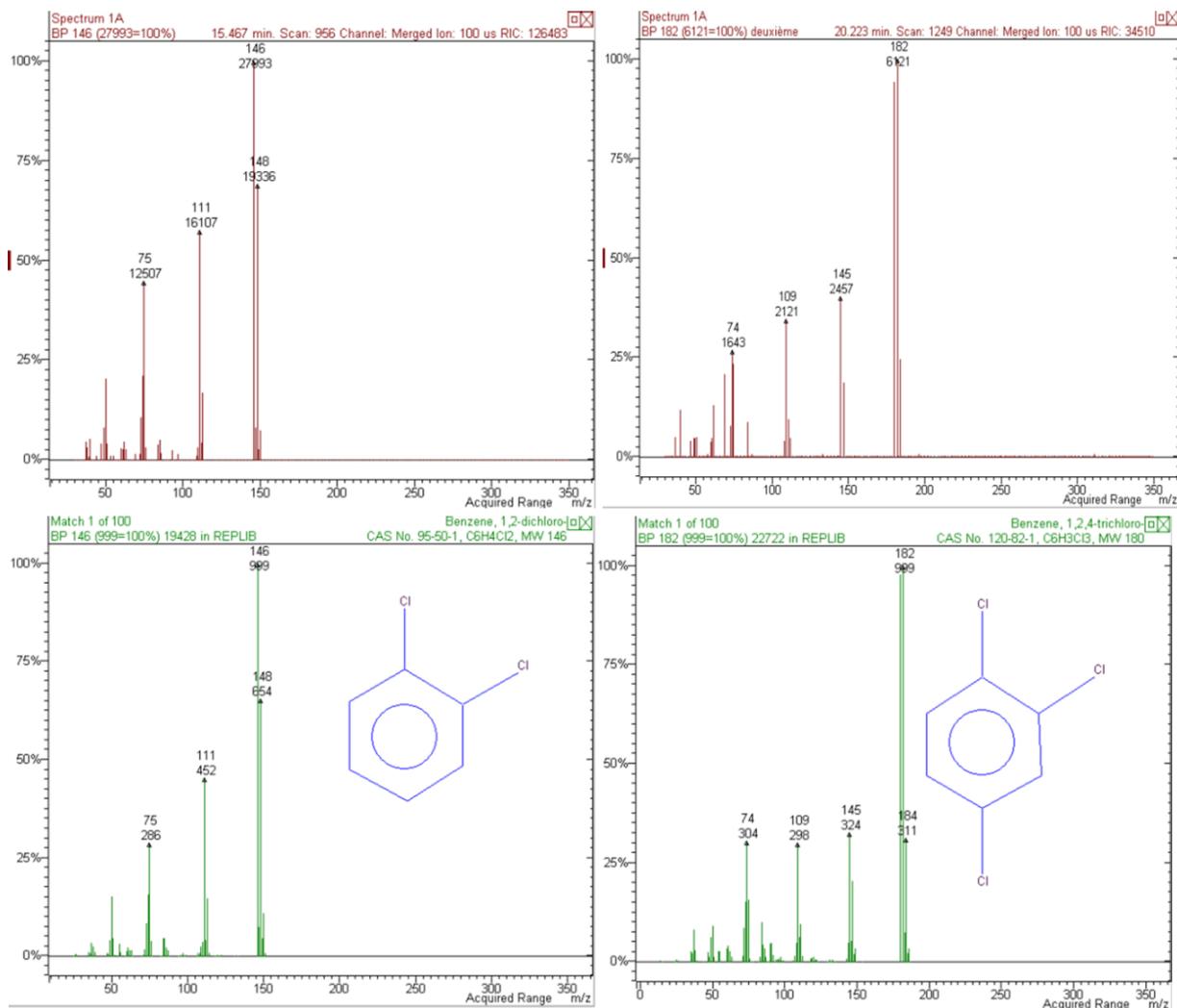


Figure IV-15 : Spectres de masse expérimentaux (en rouge) comparés aux spectres de masse théoriques (en vert) du 1,2-dichlorobenzène (à gauche) et du 1,2,4-trichlorobenzène (à droite)

La première thermodésorption réalisée dans nos conditions d'analyse (cf. **Annexe 1**) conduit à une saturation du signal chromatographique. En effet, une dissymétrie et une démultiplication des signaux chromatographiques correspondant aux espèces chlorées désorbées sont visibles dans le cas de la première désorption. Ceci ne permet pas de réaliser une étude quantitative précise avec une détermination de la quantité adsorbée en mg/g d'adsorbant. Effectivement, les surfaces de pics obtenues lors de la première thermodésorption sont certainement sous estimées (cf. **Tableau IV-14**). Notre approche sera donc semi-quantitative. Pour se faire, les surfaces des pics chromatographiques seront évaluées. Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV-14**.

Tableau IV-14 : Résultats semi-quantitatifs liés à la désorption des polychlorobenzènes du MOF MIL-101(Cr)

Materiau	Thermo-désorption	Aires du pic (10^7) à tr = 15,5 min associé au 1,2-dichlorobenzène coups (u.a.)	Aires du pic (10^7) à tr = 20,1 min associé au 1,2,4-trichlorobenzène coups (u.a.)
MIL 101 (Cr) exposé aux polychlorobenzènes	1 ^{ère} désorption *	50,1	30,3
	2 ^{ème} désorption	0,06	0,12

*saturation du signal d'où l'étude semi-quantitative

Dans le cas du matériau MIL-101(Cr), il est à noter que la désorption du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène est quasi-totale (99 %), et ce dès la première thermo-désorption. En supposant que le facteur de réponse des deux composés chlorés est identique, la sélectivité d'adsorption semble être favorable au 1,2-dichlorobenzène. Effectivement, l'étude semi-quantitative donne un rapport dichloro/trichlorobenzène égal à 1,65.

3.4.2) Sur la zéolithe de type FAU

Les chromatogrammes correspondant à la première et à la deuxième thermodésorption de la zéolithe de type FAU placée dans le dessiccateur contenant du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène, et au mélange standard de ces deux derniers composés sont présentés sur la **Figure IV-16**.

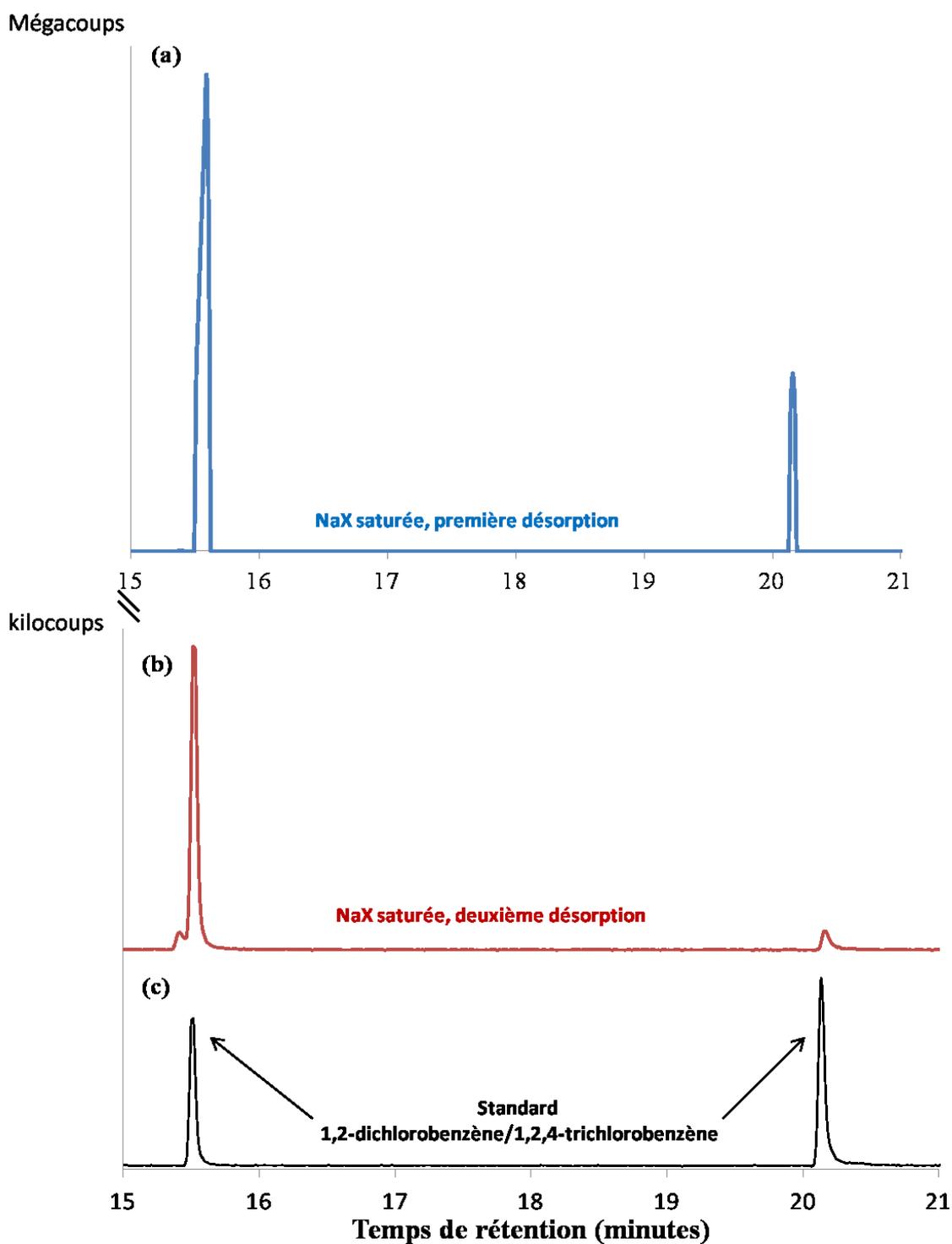


Figure IV-16 : Chromatogrammes des polychlorobenzènes émis par la zéolithe de type FAU (première (a) et deuxième (b) thermo-désorption) et du standard (c).

Comme pour le MOF MIL-101(Cr), le signal chromatographique correspondant à la première désorption est saturé. La comparaison des chromatogrammes de la zéolithe de type FAU exposée aux composés aromatiques chlorés et du mélange standard indique que du 1,2-dichlorobenzène ($t_r = 15,5$ min) et du 1,2,4-trichlorobenzène ($t_r = 20,1$ min) ont été adsorbés

par ce matériau. Ceci est confirmé par le fait que les spectres de masse expérimentaux sont identiques aux spectres de masse théoriques (base de données NIST) du 1,2-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène (cf. **Figure IV-17**).

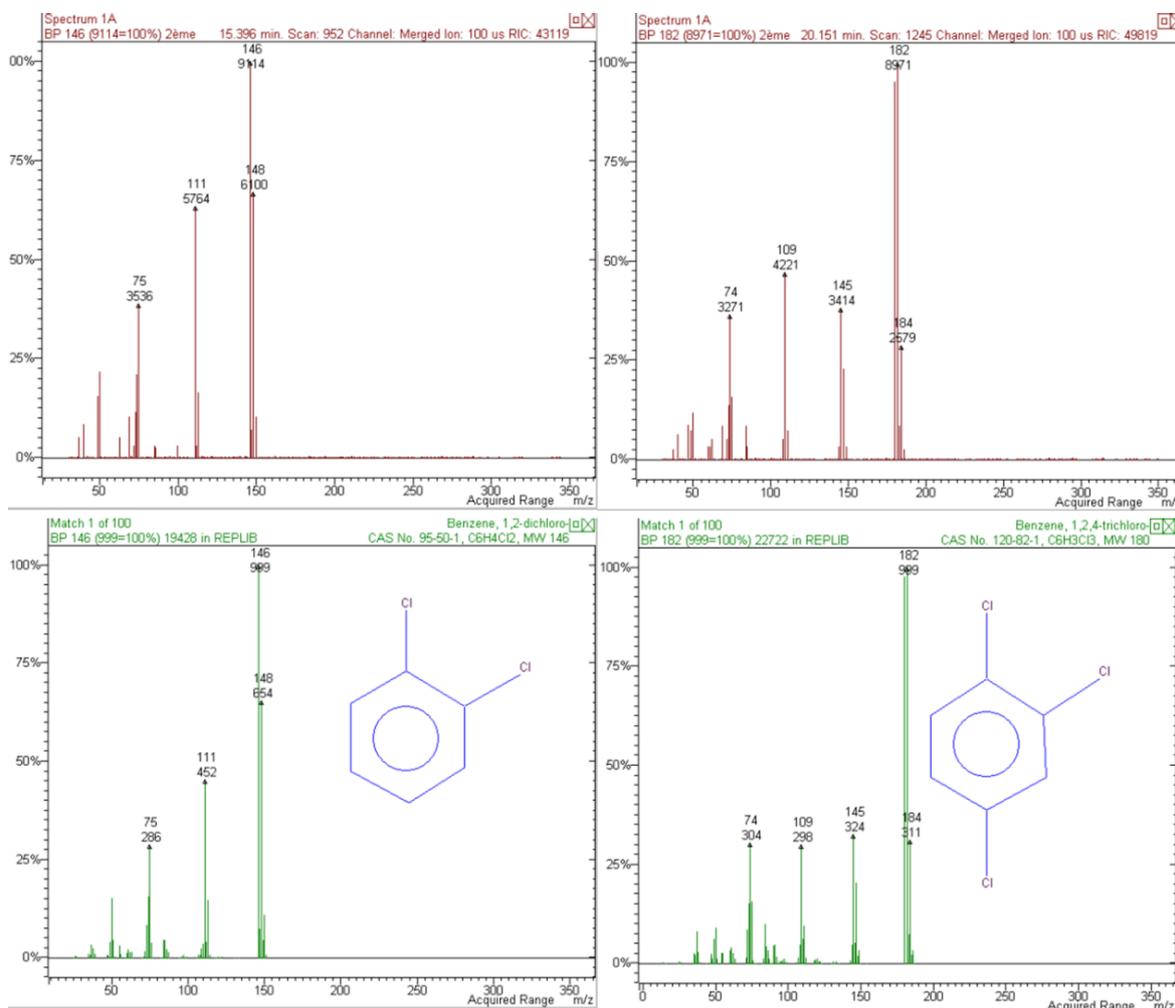


Figure IV-17 : Spectres de masse expérimentaux (en rouge) comparés aux spectres de masse théoriques (en vert) du 1,2-dichlorobenzène (à gauche) et du 1,2,4-trichlorobenzène (à droite)

La semi-quantification des espèces adsorbées a également été réalisée. Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV-15**.

Tableau IV-15 : Résultats semi-quantitatifs liés à la désorption des polychlorobenzènes de la zéolithe de type FAU (NaX)

Matériau	Thermo-désorption	Aires du pic (10^6) à $t_r = 15,5$ min associé au 1,2-dichlorobenzène coups (u.a.)	Aires du pic (10^6) à $t_r = 20,1$ min associé au 1,2,4-trichlorobenzène coups (u.a.)
Zéolithe NaX exposée aux polychlorobenzènes	1 ^{ère} désorption*	19	5,0
	2 ^{ème} désorption	2,7	0,23

* saturation du signal d'où l'étude semi-quantitative

Ces résultats d'analyse montrent que lors de la première thermodésorption, près de 88 % de 1,2- dichlorobenzène et 95 % de 1,2,4-trichlorobenzène sont désorbés de l'échantillon zéolithique et que la quantité de 1,2- dichlorobenzène adsorbée est 4,15 fois supérieure à celle du 1,2,4-trichlorobenzène. Ce dernier résultat met en évidence une sélectivité d'adsorption de la zeolithe vis-à-vis des composés aromatiques di et tri-chlorés.

Au vu de ces résultats, la zéolithe NaX (FAU) semble être plus sélective que le MOF MIL-101(Cr).

3.5) Etude de la co-adsorption de 1,2-dichlorobenzène/eau

Les émissions de polluants d'usine d'incinération de déchets étant chargées de vapeur d'eau (jusqu'à hauteur de 25 %), il apparaît intéressant d'étudier la co-adsorption du 1,2-dichlorobenzène et/ou du 1,2,4-trichlorobenzène en présence de vapeur d'eau afin de déterminer l'impact de ce dernier élément sur les capacités d'adsorption des adsorbants. Les tests de co-adsorption ont été réalisés en mode statique et menés de la façon suivante :

- ✓ premier dessiccateur : atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène à l'état gazeux,
- ✓ second dessiccateur : atmosphère, saturée en vapeur d'eau (taux d'humidité= 11,3 % obtenu à partir d'une solution saturée de LiCl[73]),
- ✓ troisième dessiccateur : atmosphère saturée en vapeurs de 1,2-dichlorobenzène et d'eau.

Comme pour l'étude précédente, les tests d'adsorption ont été réalisés sur le MOF MIL-101(Cr) et sur la zéolithe de type FAU (NaX). La caractérisation des espèces adsorbées a été

effectuée par analyses thermogravimétriques et chromatographiques. Les résultats obtenus sont détaillés dans les deux paragraphes ci-dessous.

3.5.1) Sur le MOF MIL-101(Cr)

Les cristaux du MOF MIL-101(Cr) ont été activés par calcination sous air à 250 °C durant 1 heure puis placés dans un dessiccateur dont l'atmosphère est soit saturée en 1,2-dichlorobenzène, soit chargée en vapeur d'eau ou soit saturée en 1,2-dichlorobenzène et en vapeur d'eau. Les trois échantillons (issus de la même synthèse) du MOF MIL-101(Cr) exposés aux différentes atmosphères ont ensuite été analysés par thermogravimétrie (air, 30 à 900°C, 2°C/min). Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure IV-18**.

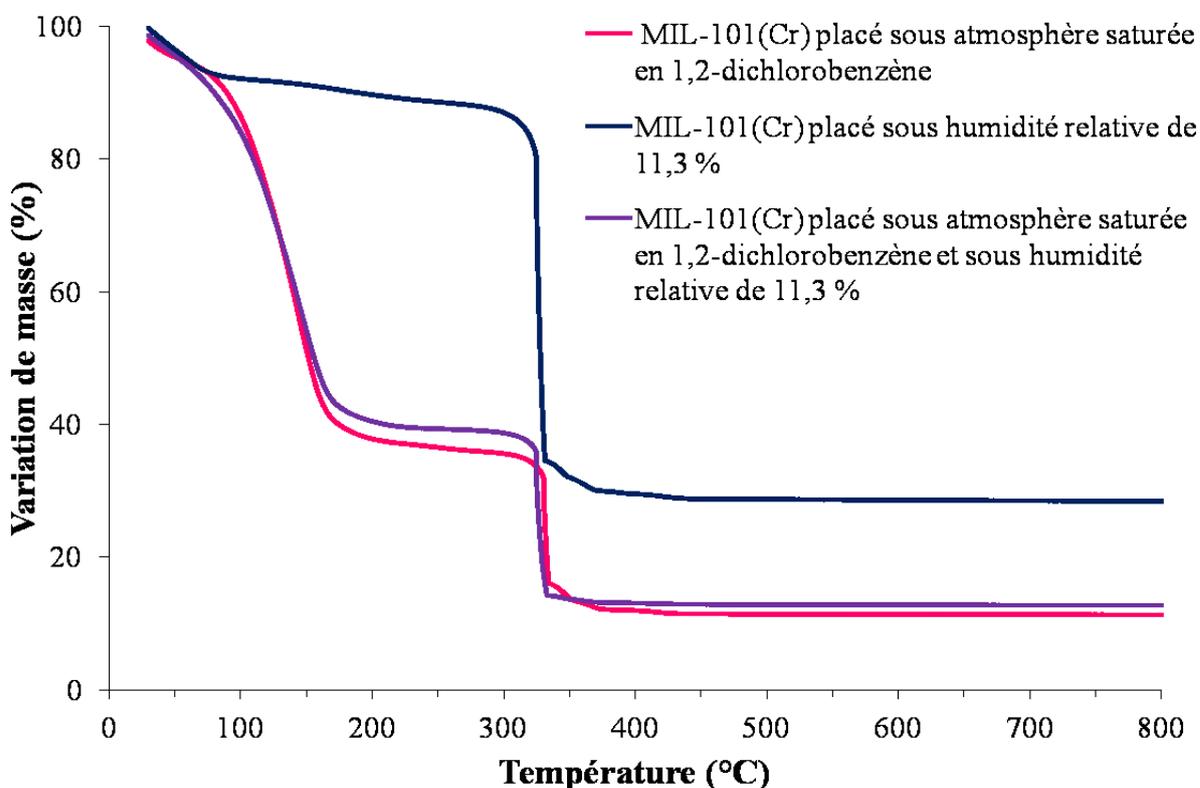


Figure IV-18 : Thermogrammes (sous air) du MOF MIL-101(Cr) saturé exposé à différentes atmosphères

Les pourcentages massiques associés aux pertes de masses sont présentés dans le **Tableau IV-16**.

Tableau IV-16 : Pourcentage massique associés aux analyses thermogravimétriques du MOF MIL-101(Cr) saturé exposé à différentes atmosphères

Echantillons	Pourcentages massiques entre 30 et 70 °C	Pourcentages massiques entre 70 et 300 °C	Pourcentages massiques entre 30 et 300 °C
MIL-101(Cr) placé sous atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène	6,3	61,5	63,9
MIL-101(Cr) placé sous une humidité relative de 11,3 %	6,4	5,9	11,9
MIL-101(Cr) placé sous atmosphère de 1,2-dichlorobenzène et d'humidité relative de 11,3 %	7,7	57,4	60,7

Au vu de ces résultats, deux hypothèses peuvent être avancées concernant la première perte de masse (entre 30 et 70 °C). En effet, celle-ci peut correspondre soit à des molécules de 1,2-dichlorobenzène ou soit à des molécules d'eau.

Si l'hypothèse que cette perte de masse est seulement due à des molécules de 1,2-dichlorobenzène, la perte de masse totale (entre 30 et 300 °C) correspond à 1770 mg/g et 1542 mg/g de 1,2-dichlorobenzène pour l'échantillon placé dans le dessiccateur contenant que du 1,2-dichlorobenzène et l'échantillon placé dans un dessiccateur contenant du 1,2-dichlorobenzène et 11,3 % d'humidité relative, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord, même si légèrement plus importantes que celles reportées lors des mesures de cinétiques d'adsorption (cf. **Tableau IV-13**).

Si l'hypothèse que cette perte de masse, entre 30 et 70 °C, est due à des molécules d'eau, la perte de masse entre 70 et 300 °C correspond aux molécules de 1,2-dichlorobenzène et est évaluée à 1595 mg/g et 1345 mg/g pour l'échantillon placé dans le dessiccateur contenant que du 1,2-dichlorobenzène et l'échantillon placé dans un dessiccateur contenant du 1,2-dichlorobenzène et 11,3 % d'humidité relative, respectivement. Dans ce cas, la perte de masse entre 30 et 70 °C attribuée à la perte d'eau est quant à elle évaluée à 68 mg/g et 84 mg/g pour l'échantillon placé dans le dessiccateur contenant que du 1,2-dichlorobenzène et l'échantillon placé dans un dessiccateur contenant du 1,2-dichlorobenzène et 11,3 % d'humidité relative, respectivement.

Dans les deux cas, il s'avère qu'en présence d'eau, la quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée est légèrement plus faible (d'environ 10 à 12 %) en présence d'eau (dans le

dessiccateur contenant une solution saturée de LiCl) par rapport à une atmosphère contenant seulement du 1,2-dichlorobenzène. Toutefois, il est à noter, qu'avec une humidité relative de 11,3 %, l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est privilégiée, ce qui est primordial pour l'application visée.

3.5.2) Sur la zéolithe de type FAU

Les cristaux de zéolithe de type FAU (NaX) ont été activés par calcination sous air à 200 °C durant 4 heures * puis placés dans un dessiccateur dont l'atmosphère est soit saturée en 1,2-dichlorobenzène, soit chargée en vapeur d'eau ou soit saturée en 1,2-dichlorobenzène et en vapeur d'eau. Les trois échantillons de zeolithe NaX exposés aux différentes atmosphères ont ensuite été analysés par thermogravimétrie (air, 30 à 900°C, 2°C/min). Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure IV-19**.

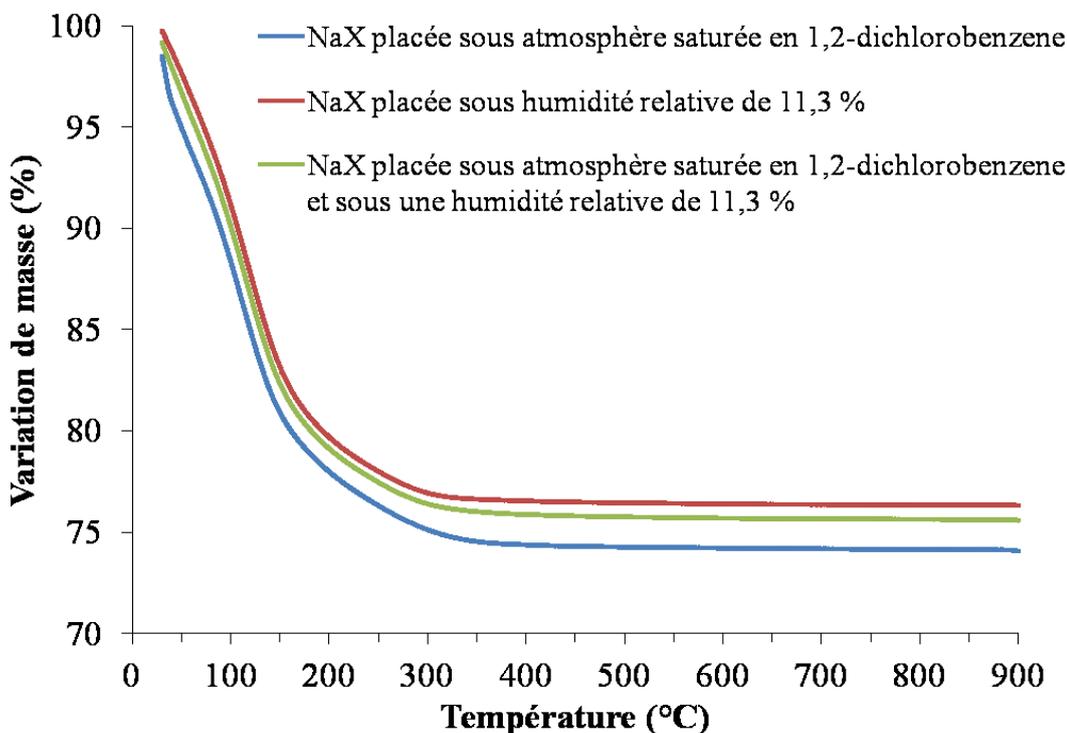


Figure IV-19 : Thermogrammes (sous air) de la zéolithe NaX saturée exposée à différentes atmosphères

Les pertes de masse associées sont présentées dans le **Tableau IV-17**.

* Rappelons (cf. partie 3.3.2) de ce chapitre) que la technique d'activation de la zéolithe de type FAU n'est pas optimale et serait à optimiser pour permettre une étude dans les meilleures conditions.

Tableau IV-17 : Pertes de masses associées aux analyses thermogravimétriques de la zéolithe de type FAU saturée exposée à différentes atmosphères

Echantillons	Pertes de masse (%) totale (entre 30 et 900 °C)
NaX placée sous atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène	25,1
NaX placée sous une humidité relative de 11,3 %	23,6
NaX placée sous atmosphère de 1,2-dichlorobenzène et d'humidité relative de 11,3 %	24,0

Quel que soit l'échantillon étudié, le profil du thermogramme et la variation de masse obtenus sont similaires.

A ce stade, nous ne pouvons préciser si la perte de masse de 24,0 % observée pour la zéolithe NaX exposée au 1,2-dichlorobenzène et à une humidité relative de 11,3 % correspond à l'adsorption de molécules d'eau, de molécules de 1,2-dichlorobenzène ou d'un mélange des deux types de molécules.

Pour répondre à cette question, une analyse par TD/GC/MS dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment, a été menée sur la zéolithe NaX placée sous atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène et sous humidité relative de 11,3 %. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la **Figure IV-20**.

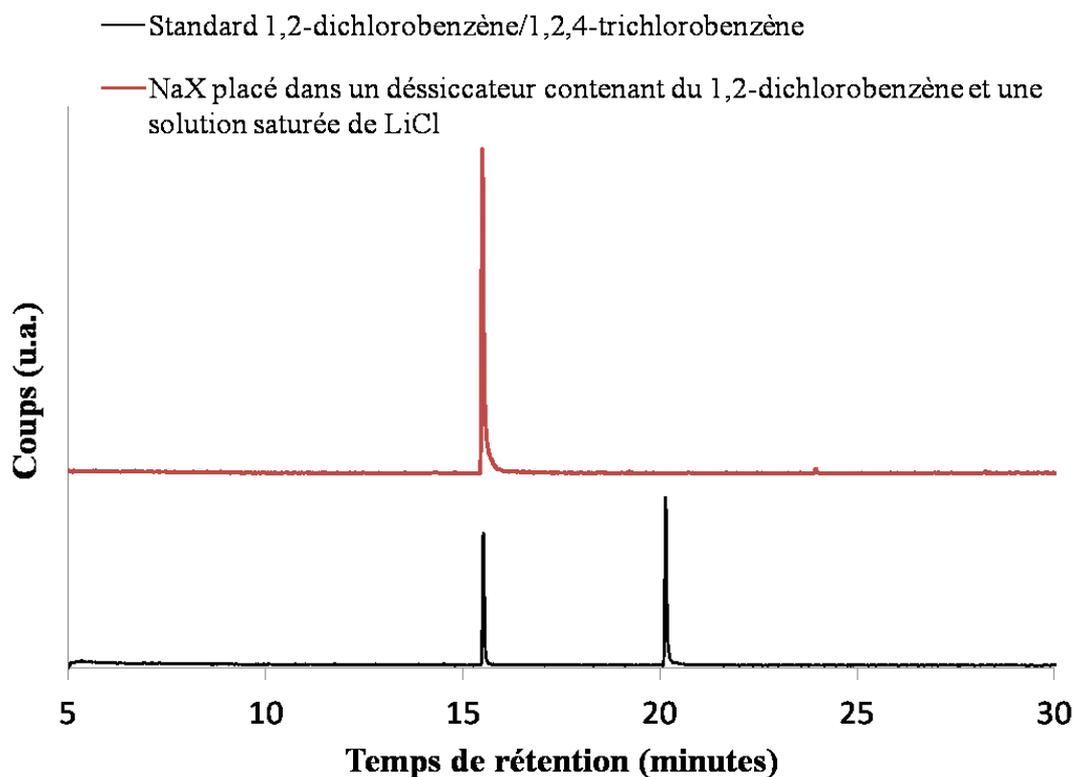


Figure IV-20 : Chromatogrammes des molécules émises par la zéolithe placée sous atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène sous humidité relative de 11,3 % et par le standard 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène

Le chromatogramme correspondant à la zéolithe NaX montre que celle-ci a la capacité d'adsorber du 1,2-dichlorobenzène ($t_r = 15,5$ min, temps de rétention caractéristique de ce composé) et ce malgré la présence d'humidité. Vu le caractère hydrophile du matériau, une co-adsorption eau/1,2-dichlorobenzène dans la zéolithe de type FAU (NaX) doit très probablement se produire. Une seule désorption, sans saturation du signal, a été nécessaire pour désorber l'ensemble des espèces chlorées.

La quantité de 1,2-dichlorobenzène adsorbée par le matériau zéolitique ($[\text{surface pic matériau} * \text{concentration en } \mu\text{g/mL 1,2-dichlorobenzène} / \text{surface standard} * 1000] * 1000 / (5 * 0,76 \text{ mg/g})$) peut être évaluée à partir du standard. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau IV-18**.

Tableau IV-18 : Résultats quantitatifs liés à la désorption du 1,2-dichlorobenzène et de l'eau de la zéolithe de type FAU (NaX)

Echantillons	Thermo-désorption	Aires du pic (x 10 ⁶) 1,2-dichlorobenzène	Quantité 1,2 dichlorobenzène adsorbée mg/g	Concentration 1,2 dichlorobenzène µg/mL CH ₂ Cl ₂
Zéolithe NaX exposée au 1,2-dichlorobenzène sous une humidité relative de 11,3%	1 ^{ère} désorption *	4,16	5,9	-
Standard 1,2-dichlorobenzène	1 ^{ère} désorption *	1,2	-	6,52

* la totalité des composés est désorbée

Cette quantité représente 2,5 % de la perte de masse observée par analyse thermogravimétrique. De ce résultat, il peut être avancé que la majorité des espèces adsorbées correspond à de l'eau et non au dichlorobenzène.

De ce fait, l'utilisation de cet adsorbant pour l'application visée nécessiterait la mise en place en amont, d'un filtre hydrophile dont le rôle serait de piéger les molécules d'eau émises et ainsi s'affranchir du problème de co-adsorption qui réduit fortement les capacités d'adsorption de la zéolithe de type FAU (NaX).

4) Conclusions

L'adsorption de polychlorobenzènes en laboratoire et en phase gaz a été menée dans le but d'évaluer le potentiel des matériaux adsorbants (zéolithes et MOFs) face aux composés chlorés présents dans les fumées d'incinération de déchets. Pour cela, les études de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène, du 1,3-dichlorobenzène et du 1,2,4-trichlorobenzène avaient été envisagées. L'ensemble de ces études initialement prévues n'a pu être réalisé en raison de la durée très importante pour atteindre la saturation des matériaux et des aléas liés à l'équipement. Ainsi, sur les trois molécules sondes sélectionnées, seulement deux ont pu être étudiées, à savoir le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène. L'adsorption de cette dernière molécule a pu être menée seulement en mode statique en raison de sa pression de vapeur saturante trop faible rendant les cinétiques démesurément longues. L'adsorption du

1,2-dichlorobenzène a quant à elle été réalisée en mode dynamique sur l'ensemble des matériaux sélectionnés (à l'exception des MOFs **UiO-67(Zr)** et **UiO-67(Zr)_bpydc**) et en mode statique sur une partie de ceux-ci (zéolithe de type **FAU** et MOF **MIL-101(Cr)**).

Cependant, les tests réalisés et en particulier ceux effectués pour l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène ont permis indubitablement de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de certains matériaux tels que la zéolithe NaX (type **FAU**) et le MOF **MIL-101(Cr)**.

L'étude de l'influence du type structural zéolithique a permis de mettre en exergue différentes capacités d'adsorption reliées au volume microporeux. L'adsorption du 1,2-dichlorobenzène dans les pores de la zéolithe de type **FAU** (micro- et nanocristaux) peut être affirmée. Ceci n'est pas forcément le cas, en fonction du modèle d'adsorption (cf. **Figure IV-5**) du 1,2-dichlorobenzène, pour la zéolithe de type **EMT** sous forme de nanocristaux. L'adsorption dans les pores de la zéolithe de type ***BEA** est quant à elle exclue en raison du diamètre d'ouverture des pores plus faible que les dimensions du 1,2-dichlorobenzène. L'adsorption se produirait en surface externe ainsi qu'en « bouches » de pores comme suggéré par une précédente étude de simulation.

Aucune influence du rapport molaire Si/Al n'est par ailleurs mise en avant pour l'adsorption en phase gaz. En effet, celle-ci semble dépendre principalement des propriétés texturales de l'adsorbant. La présence de défauts des nanocristaux de types **FAU** et **EMT** est à l'origine de leurs volumes microporeux plus faibles et entraîne une diminution des capacités d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène par rapport aux microcristaux. Toutefois, ces nanocristaux permettent une diffusion des molécules d'adsorbat plus rapide conduisant ainsi à une cinétique d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène plus rapide.

Le MOF **MIL-101(Cr)** semble de son côté très prometteur au vu de sa capacité (x 5 par rapport à la zéolithe NaX) et de sa cinétique (x 3 par rapport à la zéolithe NaX) d'adsorption très importantes.

L'utilisation de zéolithe de type **FAU** et de MOF de type **MIL-101(Cr)** en tant qu'adsorbants permet une adsorption sélective des composés chlorés (1,2-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène). La co-adsorption 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène est favorable au composé di-chloré dans les deux cas. La zéolithe de type **FAU** semble montrer une meilleure sélectivité que le MOF **MIL-101(Cr)**.

En présence de molécules d'eau, la zéolithe de type **FAU** n'est pas adaptée pour l'application visée puisqu'une co-adsorption eau/espèces chlorées se produit. Ceci n'est pas le cas pour l'adsorbant de type **MIL-101(Cr)** pour lequel l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est privilégiée en présence d'eau.

Dans le but de se rapprocher au mieux de l'application visée, l'adsorption des dioxines/furanes eux-mêmes semble incontournable. Le chapitre suivant en sera l'objet avec l'évaluation de l'adsorption de congénères en phase liquide en laboratoire puis l'adsorption en phase gaz sur le terrain.

5) Références bibliographiques

- [1] M. Mercury, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2010.
- [2] L. Bonvalot, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2013.
- [3] M. Ben Abda, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2016.
- [4] A. Ballandras, « Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI », 2011.
- [5] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, « Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and applications », *Acad. Press*, 1999.
- [6] A. Dabrowski, *Adv. Col. Int. Sci.*, vol. 93, p. 135, 2001.
- [7] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, M. Vierling, E. Fiani, M. Molière, J. Brillhac, J. Patarin, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, p. 379-388, 2016.
- [8] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 87 (9-10), p. 1051-1069, 2015.
- [9] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 66, p. 1739-1758, 1994.
- [10] IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry, vol. 57, p. 603-619, 1985.
- [11] Y. Guo, Y. Li, J. Wang, T. Zhu, et M. Ye, *Chem. Eng. J.*, vol. 236, p. 506-512, 2014.
- [12] Y.-C. Chiang, P.-C. Chiang, C.-P. Huang, *Carbon*, vol. 39 (4), p. 523-534, 2011.
- [13] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon*, vol. 43 (8), p. 1758-1767, 2005.
- [14] S.-H. Hsu, C.-S. Huang, T.-W. Chung, et S. Gao, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, n° 5, p. 2526-2530, 2014.
- [15] J. G. Bell, X. Zhao, Y. Uygur, et K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 6, p. 2776-2789, 2011.
- [16] C. Long, Q. Li, Y. Li, Y. Liu, A. Li, et Q. Zhang, *Chem. Eng. J.*, vol. 160, n° 2, p. 723-728, 2010.
- [17] H. Yan, H. Wu, K. Li, Y. Wang, X. Tao, H. Yang, A. Li, et R. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 12, p. 6690-6697, 2015.
- [18] L. Ji, F. Liu, Z. Xu, S. Zheng, et D. Zhu, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 20, p. 7870-7876, 2009.
- [19] X. Zou, J. E. Fallah, J.-M. Goupil, G. Zhu, V. Valtchev, et S. Mintova, *RSC Adv.*, vol. 2, n° 7, p. 3115-3122, 2012.
- [20] M. A. Hernández, A. I. González, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, et R. Portillo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 10, p. 3373-3381, 2007.
- [21] H.-Y. Kim, S.-N. Kim, J. Kim, et W.-S. Ahn, *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 11, p. 4499-4505, 2013.
- [22] L. Chu, S. Deng, R. Zhao, Z. Zhang, C. Li, et X. Kang, *RSC Adv.*, vol. 5, n° 124, p. 102625-102632, 2015.
- [23] A. Puchalska, L. Jurczyszyn, B. Stankiewicz, et M. W. Radny, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 304, p. 96-102, 2014.
- [24] P. A. Sloan, R. E. Palmer, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 33, p. 1873-1885, 2006.
- [25] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, p. 5616-5624, 2010.
- [26] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J. L. Guth, P. Schulz, *Zeolites*, vol. 15, p. 90-96, 1995.
- [27] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science*, vol. 335, p. 70-73, 2012.

- [28] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, vol. 10, p. 546–552, 1990.
- [29] M. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2137-2145, 1998.
- [30] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.*, p. 959-961, 2006.
- [31] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, p. 1537-1552, 2009.
- [32] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, et O. K. Farha, « A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives », *Chem. Commun.*, vol. 49, n° 82, p. 9449, 2013.
- [33] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, p. 10525–10532, 2013.
- [34] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, vol. 26 (14), p. 4068–4071, 2014.
- [35] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 184, p. 55-60, 2014.
- [36] Collaboration avec I. Deroche, Simulation Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Axe Simulation, 2016.
- [37] H. Kirsch, Thèse soutenue à l'Université de Haute-Alsace, 2005.
- [38] J. P. Bellat, M. H. Simonot-Grange, S. Jullian, *C. R. Ac. Sci. Sér. II*, vol. 314, p. 777-782, 1992.
- [39] L. Gueudré, N. Bats, E. Jolimaître, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 147, p. 310-317, 2012.
- [40] Cerius 2, Molecular Simulations, Inc. San Diego, Version 4.2, MatSci, 2000.
- [41] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, *Adsorption*, vol. 17 (4), p. 747-758, 2011.
- [42] I. Kabalan, B. Lebeau, H. Nouali, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Koubaisy, J.-P. Bellat, T. J. Daou, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120 (5), p. 2688-2697, 2016.
- [43] A. Astafan, M. A. Benghalem, Y. Pouilloux, J. Patarin, N. Bats, C. Bouchy, T. J. Daou, L. Pinard, *J. Catal.*, vol. 336, p. 1-10, 2016.
- [44] M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 177, p. 25-31, 2013.
- [45] J. Jänchen, H. Stach, *Zeolites*, vol. 5, p. 57-59, 1985.
- [46] H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer, *Zeolites*, vol. 6, p. 74-90, 1986.
- [47] D. Atkinson, G. Curthoys, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 77, p. 897-907, 1981.
- [48] J. F. Denayer, G. V. Baron, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, p. 3077-3081, 1998.
- [49] A. G. Bezus, A. V. Kiselev, P. Q. Du, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 40 (2), p. 223-232, 1972.
- [50] R. Harlfinger, D. Hoppach, H.-P. Hofmann, *Z. Phys. Chem.*, vol. 261 (1), p. 33-42, 1980.
- [51] V.R. Choudhary, S. Mayadevi, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28 (8), p. 1595-1607, 1993.
- [52] B.-H. Ha, D. Barthomeuf, Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, vol. 70 (3), p. 463-471, 1973.
- [53] D. M. Ruthven, M. Goddard, *Zeolites*, vol. 6, p. 275-289, 1986.
- [54] O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, *Zeolites*, vol. 4, p. 389-397, 1984.
- [55] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G. V. Baron, et J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, n° 1–3, p. 149-156, 2006.
- [56] A. Astafan, Thèse soutenue à l'Université de Poitiers, 2016.

- [57] D. Peralta, K. Barthelet, J. Pérez-Pellitero, C. Chizallet, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, G. D. Pirngruber, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 21844–21855, 2012.
- [58] M. Tu, S. Wannapaiboon, K. Khaletskaia, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, p. 4470-4479, 2015.
- [59] N. A. Ramsahye, P. Trens, C. Shepherd, P. Gonzalez, T. K. Trung, F. Ragon, C. Serre, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 189, p. 222–231, 2014.
- [60] Y. Wu, H. Chen, D. Liu, J. Xiao, Y. Qian, H. Xi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, p. 5775–5787, 2015.
- [61] M. A. Granato, V. D. Martins, A. F. P. Ferreira, A. E. Rodrigues, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 190, p. 165–170, 2014.
- [62] P. Trens, H. Belarbi, C. Shepherd, P. Gonzalez, N. A. Ramsahye, U-H. Lee, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, p. 17-22, 2014.
- [63] P. Trens, H. Belarbi, C. Shepherd, P. Gonzalez, N. A. Ramsahye, U-H. Lee, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116 (49), p. 25824-25831, 2012.
- [64] S. H. Jung, J. H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J. S. Chang, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 121–124, 2007.
- [65] Z. X. Zhao, X. M. Li, S. S. Huang, Q. B. Xia, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, p. 2254–2261, 2011.
- [66] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, D. Lin, *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, p. 124–131, 2011.
- [67] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A.-A. Quoineaud, G. D. Pirngruber, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134 (19), p. 8115-8126, 2012.
- [68] D. Peralta, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, G. D. Pirngruber, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 173, p. 1-5, 2013.
- [69] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, vol. 26 (14), p. 4068-4071, 2014.
- [70] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, p. 3430-3434, 2008.
- [71] A. Ghysels, M. Vandichel, T. Verstraelen, M. van der Veen, D. De Vos, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 131 (7), p. 1234-1246, 2012.
- [72] J. G. Bell, X. Zhao, Y. Uygur, K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 2776-2789, 2011.
- [73] L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A*, vol. 81 (1), p. 89-96, 1977.

Chapitre V

Adsorption de dioxines/furanes en laboratoire et sur
site

Sommaire

1) Adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux poreux adsorbants	264
2) Adsorption en phase liquide de dioxines/furanes : étude en laboratoire.....	270
2.1) Choix des adsorbants et des adsorbats	272
2.2) Matériel et méthode.....	273
2.2.1) Préparation des matériaux	273
2.2.2) Protocole d'adsorption	273
2.3) Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD.....	275
2.3.1) Influence du type structural de l'adsorbant zéolithique.....	275
2.3.2) Influence du rapport molaire Na/Al et de la taille des cristaux de l'adsorbant zéolithique bêta.....	277
2.3.3) Influence de la mise en forme de l'adsorbant zéolithique de type FAU	277
2.3.4) Adsorption sur le MOF CPO-27(Ni)	278
3) Adsorption en phase gaz de dioxines/furanes : campagnes de prélèvement sur site	280
3.1) Choix des adsorbants et des adsorbats	280
3.2) Matériel et méthodes	283
3.2.1) Préparation des cartouches contenant les matériaux adsorbants	283
3.2.2) Choix du point d'échantillonnage	283
3.2.3) Dispositif de prélèvement.....	283
3.2.4) Déroulement des campagnes de prélèvement.....	285
3.2.5) Extraction, purification et analyse en laboratoire	286
3.3) Résultats obtenus	286
3.3.1) Comparaison entre la zéolithe de type FAU et la résine XAD-2.....	288
3.3.2) Comparaison entre les zéolithes de types FAU et *BEA	288
3.3.3) Influence de la taille des billes de zéolithe de type FAU	289
3.3.4) Influence de la nature du cation de compensation de la zéolithe de type FAU	290
3.3.5) Efficacité du MOF MIL-101(Cr)	291
3.3.6) Influence de la température d'adsorption.....	292
3.3.7) Dosage des congénères non toxiques étudiés en laboratoire	293
4) Orientation vers le dispositif de terrain	293
4.1) Adsorption en cascade.....	294
4.2) Désorption thermique	294
4.3) Conception du dispositif.....	295
4.3.1) Principe de base	295
4.3.2) Dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz	296

4.3.3) Dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide	298
5) Conclusions	299
6) Références bibliographiques	301

Chapitre V : Adsorption de dioxines/furanes en laboratoire et sur site

Ce chapitre est consacré aux études d'adsorption de dioxines/furanes sur une partie des matériaux adsorbants étudiés dans les chapitres précédents. L'étude de l'adsorption de ces composés en phase gazeuse est difficile à réaliser à cause de leur faible pression de vapeur saturante à température ambiante. Ainsi, l'étude de l'adsorption des dioxines/furanes a d'abord été traitée en phase liquide par les laboratoires MADIREL et LISA (Université d'Aix-Marseille) inclus dans le projet Méterdiox +.

Pour cela, des isothermes d'adsorption en phase liquide ont été établies afin d'étudier les affinités et les capacités d'adsorption de plusieurs matériaux selon différents congénères de dioxines. Les congénères concernés sont les suivants : la 2,3-DCDD, la 1,4-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD. Dans cette thèse, seuls les résultats d'isotherme d'adsorption de la 2,3-DCDD seront décrits, les autres l'étant déjà dans la thèse de M. Ben Abda.[1]

Certains matériaux adsorbants ont également été testés sur site lors de deux campagnes de terrain (en 2014 et 2015) pour l'adsorption des 17 congénères toxiques de dioxines/furanes. Les résultats obtenus sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Ces essais sur site ont pour but de tester les adsorbants dans les conditions réelles et de confirmer ou infirmer les résultats obtenus lors des tests en laboratoire (en phase liquide).

Avant cela, un récapitulatif de l'ensemble des principaux travaux d'adsorption de dioxines/furanes référencés dans la littérature fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

1) Adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux poreux adsorbants

Divers matériaux adsorbants peuvent être envisagés pour l'adsorption des dioxines/furanes.

L'utilisation de matériaux à base de carbone activé est répandue en raison de la formation de liaisons de haute énergie entre ces matériaux et les dioxines/furanes. Par exemple, Long *et al.* ont montré que les nanotubes de carbone sont plus efficaces que d'autres adsorbants tels que les argiles, l'alumine poreuse (γ) et même les zéolithes pour l'adsorption de dioxines.[2]

Toutefois, ces matériaux mésoporeux ne sont pas capables d'adsorber des molécules à faible pression, les congénères de dioxines/furanes étant à l'état de traces en sortie d'usines d'incinération de déchets. De plus, ces matériaux ne possèdent pas la sélectivité d'adsorption recherchée pour cette étude, contrairement aux zéolithes ou aux matériaux de type MOF qui sont connus pour leur sélectivité importante en raison de leur taille de pores bien définie.

En ce qui concerne l'adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux zéolithiques, différentes études sont référencées dans la littérature.

Douze adsorbants avec, entre autres, les zéolithes NaY (type structural FAU avec un rapport molaire Si/Al = 195), Ag-Y et la clinoptilolite ont été testés par Yang *et al.* pour piéger la dioxine non chlorée.[3] Leurs études ont permis l'élaboration d'un classement des adsorbants en fonction de leur force d'interaction avec la dioxine. Ainsi, ils ont montré que les interactions dioxine/Ag-Y étaient plus fortes que celles entre la dioxine et la zéolithe NaY, elles-mêmes plus importantes que celles entre la dioxine et la clinoptilolite. Leurs travaux ont également montré l'influence de la nature des cations de compensation par des mesures TPD (« Temperature Programmed Desorption ») basées sur les températures de désorption. En effet, ils ont observé que la dioxine est désorbée de la zéolithe NaY à une température de 241 °C alors que cette désorption intervenait à une température de 261 °C lorsque les cations Na⁺ étaient échangés par des cations Ag⁺.

Xi *et al.* ont réussi à montrer que la nature du cation présent dans les pores des zéolithes à haut rapport molaire Si/Al influençait les températures de désorption du dibenzofurane (non chloré) et ainsi conduisait à différentes énergies de désorption.[4] Il est toutefois à noter que le(s) type(s) de zéolithe étudié(s) n'est(ne sont) pas précisé(s) dans l'article, de même que les teneurs en cations étudiés. L'étude a montré que les cations Al³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ et Ag⁺ étaient à l'origine des interactions dibenzofurane/zéolithe les plus fortes, au contraire des cations Ca²⁺ et Na⁺ qui rendaient la désorption du dibenzofurane plus facile.

Des zéolithes hydrophobes inactives pour la catalyse et résistantes aux hautes températures peuvent également être mises en œuvre sous la forme de lits fixes (procédé MEDISORBON®), pour adsorber les dioxines des effluents gazeux.[5] Les aires spécifiques de ces zéolithes commercialisées par Degussa sous forme de cylindres de plusieurs millimètres de long sont de l'ordre de 200 à 700 m²/g, et les diamètres de pores sont centrés autour de 0,5 nm. Le caractère hydrophobe est obtenu par désalumination. De bonnes capacités d'adsorption ont été reportées. D'autre part, lors du traitement de fumées contenant plusieurs polluants différents, les zéolithes ne captent pas le dioxyde de soufre (SO₂) ou l'acide chlorhydrique (HCl).[6]

Des roches volcaniques contenant des zéolithes naturelles peuvent également adsorber les dioxines/furanes à l'émission. En effet, la phonolite a été utilisée comme adsorbant dans un incinérateur. Elle est composée de 45 % de zéolithe (natrolite (NAT)) et contient 48,2 % de SiO₂, 18,1 % d'Al₂O₃, 8,3 % de CaO, 5,9 % de Na₂O, 5,1 % de K₂O et 6,7 % d'eau. Cette dernière est préalablement éliminée par un chauffage à 450 °C. Des prélèvements isocinétiques à différents temps ont été réalisés et de très bons résultats ont été obtenus quant à l'adsorption par la phonolite vis-à-vis des dioxines/furanes.[7] Les pores de la zéolithe de type NAT sont de dimensions plus faibles (deux types : 2.6 x 3.9 Å et 2.5 x 4.1 Å) que la taille des dioxines. L'adsorption de ces dernières peut s'expliquer par la flexibilité considérable de ce matériau zéolithique.

Jager *et al.* ont quant à eux utilisé des zéosils (zéolithes purement siliciques) telles que l'UTD-1, la SSZ-34 et l'ITQ-4 pour des tests d'adsorption sélective de mélanges de congénères de dioxines et furanes.[8] Les capacités d'adsorption de PCDD/PCDF ont été mesurées pour ces zéosils présentant des diamètres de pores de 7,5 Å x 10 Å, 7,3 Å x 7,3 Å, et 6,2 Å x 7,2 Å pour l'UTD-1, la SSZ-24 et l'ITQ-4 respectivement. Les dioxines sont extraites de cendres volantes d'un incinérateur d'ordures, adsorbées sur une silice amorphe, puis désorbées thermiquement et envoyées sur un arrangement de zéolithes à haute température (300 °C) sous flux de diazote. Les zéolithes sont introduites dans un tube et la zéolithe de type ITQ-4 possédant le plus petit diamètre de pore a été placée en premier, suivie de la zéolithe de type SSZ-24 puis de la zéolithe de type UTD-1 dont la taille de pore est la plus élevée. A l'issue des expériences d'adsorption, les zéolithes sont analysées pour déterminer la quantité des différents congénères piégés. Les résultats montrent que l'adsorption des congénères se fait sélectivement et est gouvernée par la taille et la forme des molécules de dioxines qui dépendent évidemment du nombre d'atomes de chlore et de leur position sur la molécule. Par exemple, comme le montre les histogrammes présents sur la **Figure V-1**, la molécule de furane contenant deux atomes de chlore en position 2 et 3 du cycle aromatique (2,3-DiCDF=2,3-Dichlordibenzo-p-dioxine) est principalement adsorbée (environ 2,7 ng) sur 0,37 g de zéolithe SSZ-24 utilisée (capacité d'adsorption = 7,3 ng/g).

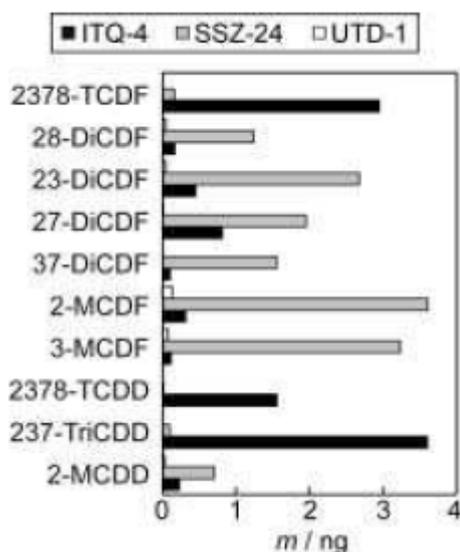


Figure V-1 : Quantités de PCDD/PCDF (mono à tétrachloré) piégée dans les trois zéolithes ITQ-4, SSZ-24 et UTD-1.[8] L'axe des abscisses représente la masse (m) de dioxines adsorbée (en ng) pour une certaine masse de zéolithe utilisée (0,37 g dans le cas de la zéolithe SSZ-24 utilisée ici).

Une étude d'adsorption de dioxines (dibenzodioxines synthétisées) sur différents matériaux tels que les zéolithes ZSM-5, mordenite et NaY ou encore la silice ou des oxydes métalliques (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) a été réalisée par Guan *et al.*[9] Leurs résultats, obtenus suite à des analyses par spectrométrie IR et par thermogravimétrie, montrent que la température de désorption augmente de la façon suivante en fonction du matériau : silice mésoporeuse < oxydes métalliques < ZSM-5 < NaY, mordenite. Les différentes forces d'interactions semblent résulter de mécanismes d'interactions différents. Dans le cas de la silice mésoporeuse, les groupements hydroxyles de surface sont principalement impliqués dans l'interaction *via* des liaisons hydrogène, tandis que les groupements hydroxyles et les sites acides de Lewis sont simultanément impliqués dans le cas de TiO_2 et Al_2O_3 . Dans le cas des zéolithes caractérisées par des tailles de pores proches de celle des molécules de dioxines, l'effet de confinement des pores est l'interaction dominante : cela induit une forte adsorption de la dibenzodioxine.

Leichsenring *et al.* ont utilisé la zéolithe DaY pour piéger différents congénères de dioxines/furanes tels que le 2,4,8-trichlorodibenzofurane, la 1,2,3,4-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine et la 1,2,4,7,8-pentachlorodibenzo-*p*-dioxine et ainsi dépolluer les fumées d'incinération.[10] L'adsorption est réalisée à une température de 70 °C. L'analyse de l'adsorption par GC-MS haute résolution sur prélèvement de l'adsorbant a été réalisée au bout de 8 900 et 20 000 heures et montre des concentrations en PCDD/PCDFs tétra- à octachlorés de 2,6 mg/kg (2,6 $\mu\text{g/g}$) et 1,1 mg/kg (1,1 $\mu\text{g/g}$), respectivement.

Récemment, les travaux de l'équipe précédents cette thèse se sont axés sur l'étude de l'adsorption en phase liquide (dans l'isooctane) de dioxines (2,3-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) sur les zéolithes de types structuraux **FAU** (NaX, Si/Al = 1,2), **EMT** (EMC-2, Si/Al = 4,1), **MFI** (silicalite-1, Si/Al = ∞) et ***BEA** (purement silicique, Si/Al = ∞).[11, 12] Les travaux montrent une influence du type structural des zéolithes puisque les zéolithes de type **MFI** n'adsorbent pas les dioxines alors que les capacités d'adsorption en phase liquide sur les types structuraux **FAU** et **EMT** sont supérieures aux valeurs obtenues par les études citées précédemment. L'adsorption de la 2,3-DCDD montre des capacités d'adsorption de 80 mg/g et supérieures à 100 mg/g (paliers non atteints) pour les zéolithes de type **EMT** et **FAU** respectivement. L'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD montre des capacités d'adsorption très inférieures, de l'ordre de 2-3 mg/g. La co-adsorption des deux dioxines (2,3-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) montre une sélectivité d'adsorption dans le cas de la zéolithe de type **FAU** mais pas dans le cas de la zéolithe de type **EMT**. La capacité d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la zéolithe de type **FAU** est certes inférieure lors de l'étude de la co-adsorption 2,3-DCDD/1,2,3,4-TCDD que lors de l'étude du composé seul mais reste largement supérieure à la capacité d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD montrant ainsi un phénomène d'adsorption compétitive en faveur de la 2,3-DCDD. Ceci serait dû aux positions des atomes de chlore sur les noyaux benzéniques des dioxines/furanes et à la taille des pores des adsorbants. L'effet de confinement des dioxines/furanes au sein de la porosité ainsi que les interactions entre les cations de compensation des zéolithes avec les électrons π des benzènes des dioxines/furanes seraient à l'origine de l'adsorption sélective de ces composés.

Le **Tableau V-1** récapitule l'ensemble des études référencées dans la littérature au sujet de l'adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux zéolithiques.

Tableau V-1 : Description des études d'adsorption de dioxines/furanes sur des matériaux zéolithiques

Types de zéolithes	Types de dioxines/furanes	Méthodes utilisées	Capacités d'adsorption	Références
Zéolithes NaY, Ag-Y, clinoptilolite	Dibenzodioxine non chlorée	Dioxine utilisée sous forme solide ou en solution dans du N,N-DMF, désorption par TPD (a)	n.p. (b)	[3]
Zéolithes hydrophobes (adsorbant MEDISORBON®)	n.p. (b)	Adsorption en phase gaz	n.p. (b)	[5]
Phonolite contenant 45 % de zéolithe Natrolite (NAT)	Mélange de dioxines/furanes issus d'un incinérateur	Adsorption en phase gaz	n.p. (b)	[7]
Zéosils UTD-1, SSZ-24, ITQ-4	Dioxines et furanes : mélanges de congénères provenant de cendres volantes de l'incinérateur des déchets municipaux de Munich (Allemagne)	Adsorption en phase gaz (flux de diazote), analyses par TD-GC-MS	Pour les PCDD/PCDFs mono à tétrachlorés UTD-1 (DON) : 0-0,2 ng/g SSZ-24 (AFI) : 0-10 ng/g ITQ-4 (IFR) : 0,2-10 ng/g	[13]
Zéolithes ZSM-5, mordenite, NaY	Dibenzodioxine synthétisée	Adsorption en phase liquide (dans dichlorométhane), analyses par spectrométrie IRTF et ATG <i>in-situ</i>	n.p. (b)	[9]

Zéolithe DaY	2,4,8-trichlorodibenzofurane, 1,2,3,4-tetrachlorodibenz <i>o-p</i> -dioxine, 1,2,4,7,8-pentachlorodibenz <i>o-p</i> -dioxine	Adsorption en phase gaz (sous diazote) en sortie d'incinérateur de déchets ménagers	Pour les PCDD/PCDFs tétra à octachlorés 1,1 µg/g (après 20 000 heures) 2,6 µg/g (après 8 900 heures)	[10]
Zéolithe à haut rapport molaire Si/Al (structure non spécifiée)	Dibenzofurane non chloré	Adsorption en phase liquide (dans méthanol), désorption par TPD (a)	n.p. (b)	[4]
Zéolithes de types FAU (NaX, NaY, EMO), EMT (EMC-2), *BEA et MFI purement siliciques	2,3-dichlorobenz- <i>p</i> -dioxine, 1,4-dichlorobenz- <i>p</i> -dioxine, 1,2,3,4-tetrachlorodibenz <i>o-p</i> -dioxine	Adsorption en phase liquide (isooctane), analyses par TD-GC-MS	*BEA et MFI : 0 mg/g FAU (NaX) : > 100 mg/g EMT : 80 mg/g	[11, 12]

(a) Temperature Programmed Desorption,
(b) Non précisé.

A notre connaissance, aucune étude sur l'adsorption de dioxines/furanes sur les matériaux hybrides de type MOF n'est référencée dans la littérature.

2) Adsorption en phase liquide de dioxines/furanes : étude en laboratoire

La présence de solvant nécessaire pour l'adsorption en phase liquide crée une composante et donc une possibilité de compétition supplémentaire pour l'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant.

Contrairement à l'adsorption en phase gaz, seulement quatre types d'isotherme sont établis pour caractériser l'adsorption en phase liquide.[14, 15] Ces quatre types d'isotherme sont représentés sur la **Figure V-2**.

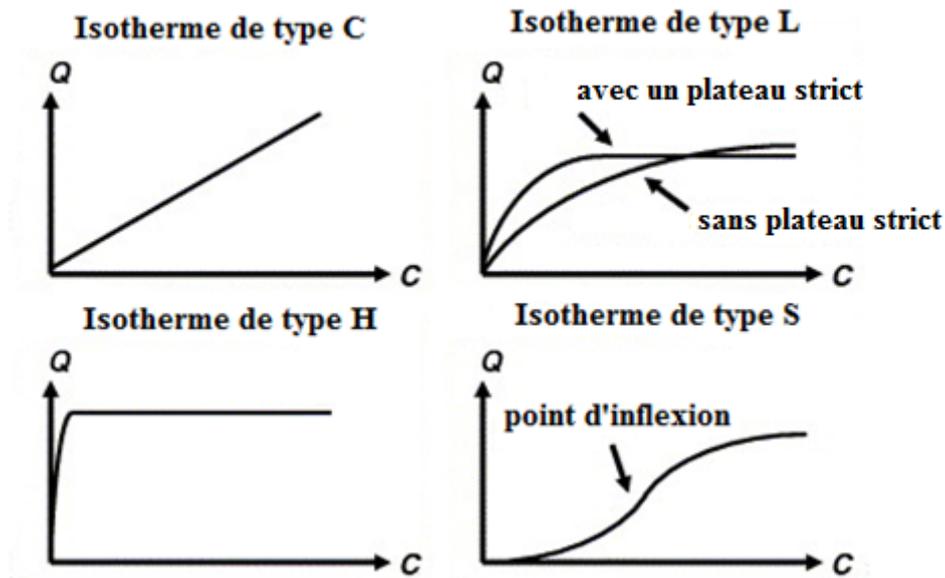


Figure V-2: Types d'isotherme d'adsorption en phase liquide. Avec : Q , la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant et C , la concentration à l'équilibre de l'adsorbat restant en solution après l'adsorption[14, 15]

Giles *et al.* ont étudié l'allure de ces isothermes.[14] De façon simplifiée, l'adsorption en phase liquide peut être décrite à partir des isothermes de types S et L principalement.

L'isotherme de type L (pour Langmuir) est caractérisée par une augmentation de la quantité d'adsorbat adsorbé à la surface de l'adsorbant en fonction de la concentration restante en solution à l'équilibre puis d'un plateau traduisant la saturation de l'adsorbant. Cette isotherme laisse transparaître une homogénéité à la surface de l'adsorbant et une absence d'interactions entre les molécules d'adsorbat. Elle est semblable à l'isotherme de type I rencontrée en adsorption en phase gaz pour les matériaux microporeux. Les isothermes C et H sont des cas particuliers de l'isotherme de type L.

L'isotherme de type S est formée d'une première partie convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre traduisant les interactions des molécules d'adsorbat entre elles. La suite de l'isotherme correspond aux interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'interprétation des isothermes d'adsorption en phase liquide peut s'avérer complexe. Les isothermes généralement rencontrées sont souvent une combinaison des isothermes de types L et S. Celles-ci dépendent, comme pour l'adsorption en phase gaz, de plusieurs paramètres expérimentaux tels que, la température de travail, la nature et la pureté de l'adsorbat ainsi que de l'homogénéité de la surface de l'adsorption. A cela s'ajoute le choix du solvant qui est primordial et qui doit solubiliser l'adsorbat tout en minimisant ses interactions avec l'adsorbat et l'adsorbant.

2.1) Choix des adsorbants et des adsorbats

Les tests d'adsorption de dioxines/furanes en phase liquide n'ont pas pu être réalisés sur l'ensemble des matériaux étudiés pour l'adsorption de polychlorobenzènes en phase gazeuse. En effet, le coût élevé des dioxines (de l'ordre de 280 US \$ pour 10 mg en moyenne) limite leur utilisation.

Ainsi, les tests ont seulement été réalisés sur les matériaux adsorbants suivants :

- zéolithe de type **FAU** : NaX microcristaux,
- zéolithe de type **EMT** : nanocristaux non agglomérés par l'ajout de TEA dont la méthode est décrite dans le **chapitre II**,
- zéolithe de type ***BEA** : bêta nano- et microcristaux dont les protons ont été échangés ou non par des cations sodium,
- MOF de type **CPO-27(Ni)**.

Au cours du projet Méterdiox +, différents adsorbats ont été utilisés tels que la 2,3-dichlorodibenzo-p-dioxine (2,3-DCDD), la 1,4-dichlorodibenzo-p-dioxine (1,4-DCDD) et la 1,2,3,4-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (1,2,3,4-TCDD) représentés sur la **Figure V-3**.

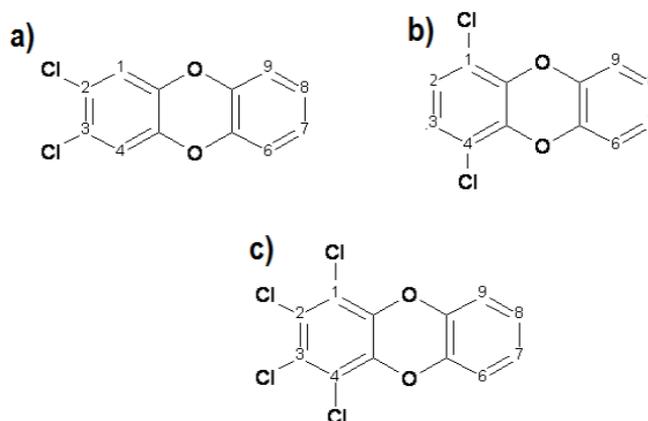


Figure V-3 : Formules semi-développées des différents congénères de dioxines étudiés au cours du projet Méterdiox + : a) 2,3-DCDD, b) 1,4-DCDD et c) 1,2,3,4-TCDD

La 2,3-DCDD a été sélectionnée car elle possède quasiment la même taille que la 2,3,7,8-TCDD (dioxine la plus toxique) mais est référencée comme non toxique, facilitant ainsi sa manipulation. De plus, les études précédant le projet Méterdiox + et en particulier les différentes campagnes de prélèvement réalisées en amont ont montré que ce sont les congénères fortement chlorés (à partir de 4 atomes de chlore) qui étaient présents en plus grande quantité dans les émissions d'incinération d'où le choix de la 1,2,3,4-TCDD pour les

études au laboratoire. Ce congénère présente par ailleurs la particularité de posséder la taille la plus importante avec quatre atomes de chlore en position 1, 2, 3 et 4 sur un noyau benzénique. Le troisième choix s'est porté sur la 1,4-DCDD qui a une taille intermédiaire aux deux précédents congénères.

2.2) Matériel et méthode

Comme déjà précisé précédemment, les tests d'adsorption en phase liquide ont été réalisés à l'Université d'Aix-Marseille (laboratoires LISA et MADIREL). Une fois les matériaux adsorbants synthétisés sous forme de poudre (cas des zéolithes de types **FAU**, **EMT** et ***BEA** et du MOF de type **CPO-27(Ni)**) ou mis en forme (cas des billes de zéolithe de type **FAU**), ces derniers ont été transmis à ces laboratoires afin de procéder à leur activation ainsi qu'à la mise en place des tests d'adsorption en phase liquide. Ces étapes seront décrites de façon succincte dans les paragraphes suivants, de plus amples informations étant disponibles dans le manuscrit de thèse de M. Ben Abda.[1]

2.2.1) Préparation des matériaux

Avant chaque test d'adsorption, il est important d'activer les matériaux adsorbants dans le but de libérer au mieux la porosité, c'est-à-dire de déshydrater ces solides.

Les matériaux zéolithiques sont activés à 350 °C durant 12 heures sous air. L'utilisation d'une température aussi élevée avec une durée aussi importante ne semble toutefois pas nécessaire d'après l'étude réalisée pour la détermination de la température d'activation minimale pour la zéolithe de type **FAU** (NaX) (cf. étude par analyses thermogravimétriques présente dans le **chapitre II**). En effet, cette étude avait montré qu'une activation sous diazote à 300 °C durant 3 heures était suffisante pour éliminer la totalité des molécules d'eau physisorbées dans les pores de la zéolithe NaX. Bien que l'activation soit réalisée sous diazote, une température aussi importante ne semble pas nécessaire.

Le MOF **CPO-27(Ni)** étant quant à lui moins stable thermiquement que les zéolithes (voir analyse thermogravimétrique en **Annexe 2**), celui-ci a été activé à une température de 200 °C sous air.

2.2.2) Protocole d'adsorption

Les tests d'adsorption en phase liquide sont réalisés grâce à l'utilisation de l'isooctane. Ce solvant permet de solubiliser la majorité des dioxines/furanes, même si cette solubilisation

diminue lorsque le nombre de chlore augmente. Dans le but de tracer les isothermes d'adsorption, des solutions standards de dioxines à différentes concentrations dans l'isooctane sont nécessaires.

Le protocole d'adsorption suivi pour chaque test d'adsorption est décrit dans le paragraphe suivant.

Environ 20 mg de matériau adsorbant préalablement activé sont mis en contact (dans un vial de 1,5 mL) avec 1 mL de solution de dioxines à une concentration connue. L'adsorption est réalisée à 50 °C durant trois heures sous agitation. Les cinétiques d'adsorption réalisées lors des études précédentes ont montré que l'équilibre était atteint dans ces conditions. A l'issue de ces trois heures, environ 0,5 mL de surnageant est récupéré pour être dosé par chromatographie dans le but de déterminer la concentration de dioxines restant en solution. Cette concentration est déduite par la méthode des restes grâce au tracé de courbes d'étalonnage déterminées à partir de solutions standards de dioxines réalisées dans les mêmes conditions (le même jour) que celles utilisées pour les tests d'adsorption.

La concentration en dioxines dans la solution de départ, avant adsorption, est connue, celle après adsorption est déterminée comme expliqué précédemment par la méthode des restes. Connaissant exactement le volume de liquide et la masse de matériau introduite, la quantité de dioxine adsorbée sur le matériau adsorbant est déterminée par l'**Equation V-1**.

$$N_{\acute{e}q} = \frac{(C_i - C_{\acute{e}q}) \times V \times M_{dio.}}{m_s} \quad \text{Equation V-1}$$

Avec : $N_{\acute{e}q}$, la quantité adsorbée (en mg/g),

C_i , la concentration en dioxines dans la solution initiale (en mol/L),

$C_{\acute{e}q}$, la concentration en dioxines à l'équilibre après adsorption (en mol/L),

V , le volume de la solution (en L),

$M_{dio.}$, masse molaire de la dioxine (en mg/mol),

m_s , la masse de solide (en g).

Les analyses ont d'abord été réalisées par chromatographie en phase liquide à haute performance composée d'un détecteur UV puis par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus par ces deux techniques ont été comparés et ont montré une bonne concordance.

2.3) Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD

2.3.1) Influence du type structural de l'adsorbant zéolithique

Comme cela a été réalisé pour l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz, l'influence du type structural de l'adsorbant zéolithique a été étudiée par adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide. Pour cela, les zéolithes utilisées ainsi que leurs principales caractéristiques sont répertoriées dans le **Tableau V-2**.

Tableau V-2 : Composition et propriétés texturales des zéolithes utilisées pour l'étude de l'influence du type structural de l'adsorbant zéolithique sur l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase liquide

Zéolithes	Fournisseurs/ références protocoles synthèses	Rapports molaires Si/Al et Na/Al (a)	Volumes microporeux (cm ³ /g) (b)	Surfaces spécifiques (m ² /g) (b)	Surfaces externes (m ² /g) (b)	Tailles des cristaux (c)
NaX microcristaux	Sigma- Aldrich®	Si/Al = 1,2 Na/Al = 1,1	0,30	780	5	2-5 µm
EMC-2 microcristaux	[16]	Si/Al = 4,0 Na/Al = 1,1	0,32	851	20	1-2 µm
H-bêta microcristaux	Zeolyst	Si/Al = 300 Na/Al = 0	n.c. (d)	n.c. (d)	n.c. (d)	~ 400 nm

(a) déterminées par spectrométrie de fluorescence X

(b) déterminés par adsorption/désorption du diazote à 77 K

(c) déterminées par microscopie électronique à balayage

(d) non communiqué(e)

Les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur ces trois zéolithes sont présentées sur la **Figure V-4**.

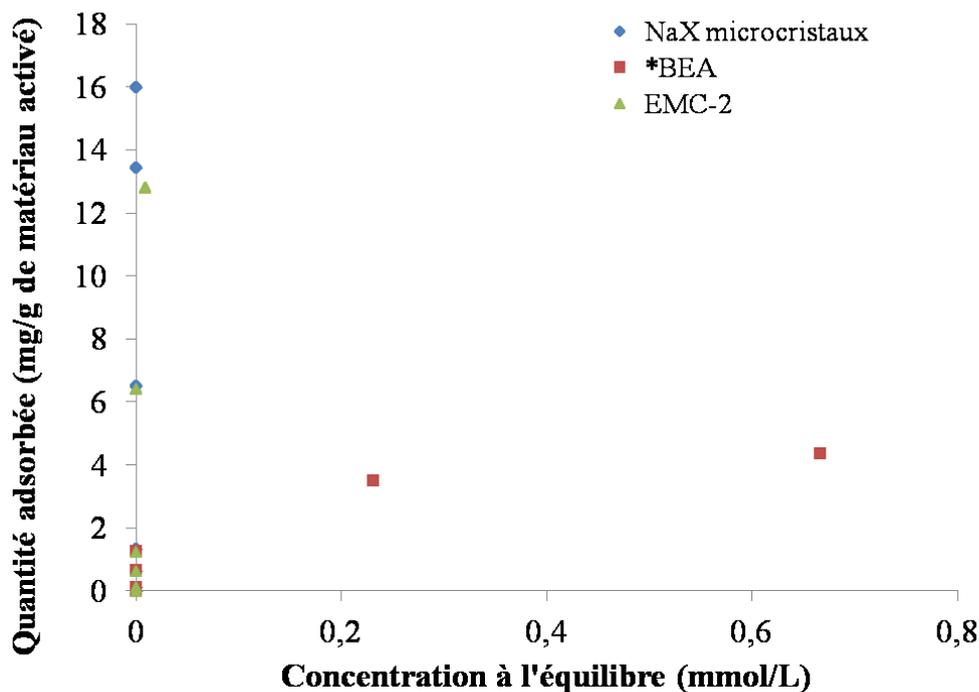


Figure V-4 : Isothermes d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD sur les zéolithes de types **FAU** (NaX microcristaux), **EMT** (EMC-2 microcristaux) et ***BEA** (H-bêta microcristaux)

Ces isothermes d'adsorption montrent que le plateau de saturation n'a pas été atteint dans le domaine de concentrations étudié pour les zéolithes de type **FAU** (NaX microcristaux) et **EMT** (EMC-2 microcristaux). L'affinité de la 2,3-DCDD pour ces zéolithes semble donc très importante. En revanche, dans le même domaine de concentration étudié, l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la zéolithe de type ***BEA** (bêta microcristaux) reste très faible. Le plateau de saturation de l'isotherme est atteint pour une capacité d'adsorption d'environ 4,5 mg/g. La taille des pores de la zéolithe bêta ($6,6 \times 7,7 \text{ \AA}$ et $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$, cf. **Tableau II-2**) est inférieure à la dimension de la 2,3-DCDD ($7,4 \text{ \AA}$). Pour les zéolithes de types **FAU** ($7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$) et **EMT** ($7,3 \times 7,3 \text{ \AA}$ et $6,3 \times 7,5 \text{ \AA}$), les tailles de pores sont très proches de cette dimension dynamique. Ainsi, l'adsorption de la 2,3-DCDD pourrait avoir lieu dans les pores pour les zéolithes de types **FAU** et **EMT** contrairement à la zéolithe de type ***BEA** pour laquelle une adsorption en surface externe ou en « bouche » de pore uniquement interviendrait. Ceci peut expliquer les différences de capacités d'adsorption obtenues. Les résultats de thèse de M. Mercury ont montré que le rapport molaire Si/Al (et donc la quantité de cations de compensation (cation sodium)) avait une influence sur les capacités d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la zéolithe de type **FAU**. [12, 17] Il a été montré que plus le rapport molaire Si/Al est faible (entraînant ainsi une quantité de cation de compensation plus élevée), plus les cinétiques et capacités d'adsorption étaient importantes. En effet, comme l'a déjà montré

Deams *et al.*, les cations sodium seraient responsables de l'adsorption de dioxines grâce à la formation d'interactions entre ces cations et les électrons π des noyaux benzéniques de la dioxine.[18] Ainsi, l'utilisation de zéolithes aluminosiliciques de type ***BEA** contenant une large quantité de cations sodium pourrait adsorber davantage les dioxines comparativement à la zéolithe bêta utilisée dans cette étude (H-bêta (Zeolyst, Si/Al = 300)). Ceci pourrait être accentué par la diminution de la taille des cristaux de la zéolithe de type ***BEA**. En effet, la diminution de la taille des cristaux jusqu'à une taille nanométrique et la formation d'une mésoporosité inter-particulaire sont connues pour améliorer la diffusion et les capacités d'adsorption de COV.[19, 20] Ainsi, une étude sur l'influence du rapport molaire Na/Al et de la taille des cristaux de la zéolithe de type ***BEA** sur l'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD a été réalisée. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

Enfin au vu des résultats d'adsorption de la 2,3-DCDD présentés sur la **Figure V-4**, les zéolithes de types **FAU** (NaX) et **EMT** (EMC-2 microcristaux) restent les deux zéolithes les plus efficaces pour l'adsorption de la 2,3-DCDD en solution dans l'isooctane. Ceci est dû non seulement à la taille des pores de ces zéolithes, mais aussi au volume microporeux élevé (0,30-0,33 cm³/g) permettant un stockage plus important des molécules.

2.3.2) Influence du rapport molaire Na/Al et de la taille des cristaux de l'adsorbant zéolithique bêta

Les résultats obtenus sont discutés dans la publication soumise au journal *Adsorption* (Springer) incluse dans le **chapitre IV**. Un bref résumé des principales conclusions est disponible en amont de cette publication.

Au niveau de l'adsorption de dioxines/furanes, les résultats montrent que l'augmentation du rapport molaire Na/Al permet une augmentation de la cinétique d'adsorption et de la quantité de 2,3-DCDD adsorbée. Certes, les quantités adsorbées restent faibles par rapport à celles évaluées avec les zéolithes de types **FAU** et **EMT** mais cette étude montre l'influence de la teneur en cation sodium au sein de la porosité de la zéolithe bêta.

En revanche, aucune influence de la taille des cristaux n'est observée sur les propriétés d'adsorption. Ceci peut être expliqué par l'agglomération des nanocristaux observée durant les mesures d'adsorption.

2.3.3) Influence de la mise en forme de l'adsorbant zéolithique de type **FAU**

La zéolithe de type **FAU** (NaX) sous forme de billes a été testée en adsorption de 2,3-DCDD en phase liquide afin d'étudier l'influence de la mise en forme sur les propriétés

d'adsorption. Les isothermes obtenues dans le cas de la zéolithe de type **FAU** (NaX) sous forme de poudre et sous forme de billes calcinées (activation à 350 °C) sont présentées sur la **Figure V-5**.

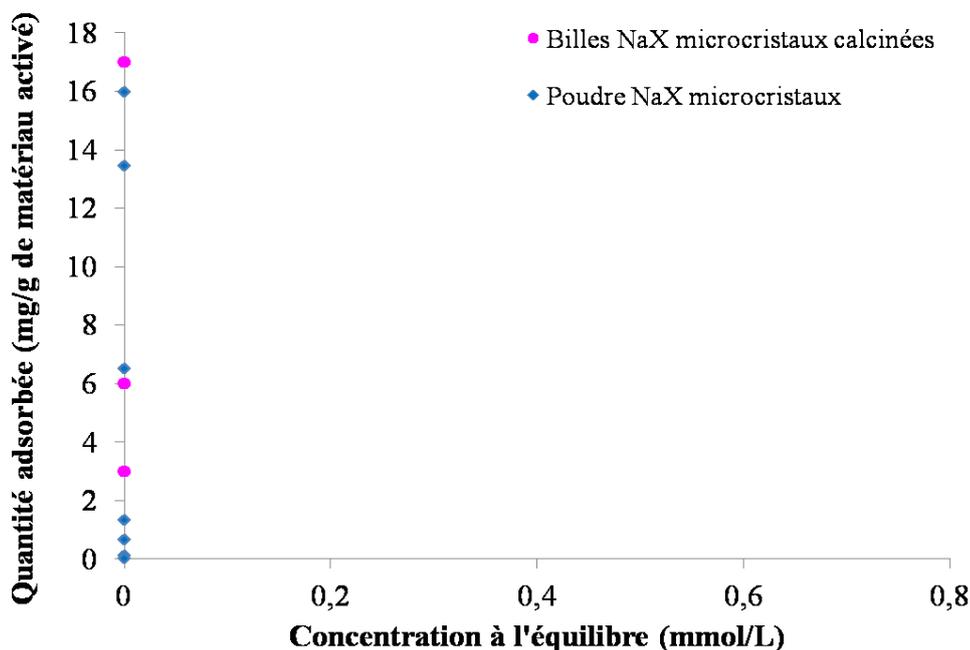


Figure V-5 : Isothermes d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD sur la zéolithe de type **FAU** (NaX microcristaux) sous forme de poudre et sous forme de billes calcinées (activation à 350 °C)

Les isothermes obtenues montrent que les billes de zéolithe de type **FAU** possèdent toujours la même efficacité pour l'adsorption de la 2,3-DCDD. Ainsi, il semblerait que la mise en forme de la zéolithe n'impacte pas la cinétique d'adsorption de la 2,3-DCDD. A ce stade, l'influence de la présence du liant ne peut être mise en évidence, les billes ayant été activées à 350 °C durant 12 heures (comme pour l'ensemble des autres matériaux) le liant organique de type CMC est détruit à cette température (cf. analyse thermogravimétrique dans le **chapitre III**). Malgré l'élimination du liant suite à l'activation, il a été constaté visuellement que la zéolithe était toujours sous forme de billes durant l'adsorption. Ainsi, l'absence d'influence de la mise en forme sur la capacité et la cinétique d'adsorption de la zéolithe NaX peut être soulignée.

2.3.4) Adsorption sur le MOF **CPO-27(Ni)**

Parmi l'ensemble des matériaux de type MOF synthétisés, seul le MOF **CPO-27(Ni)** a pu être testé en adsorption en phase liquide. L'adsorption de la 2,3-DCDD et de la 1,2,3,4-TCDD a été réalisée sur ce matériau en utilisant le même mode opératoire que pour les matériaux zéolithiques à l'exception de la température d'activation (ici 200 °C).

Les isothermes obtenues sont présentées sur la **Figure V-6**.

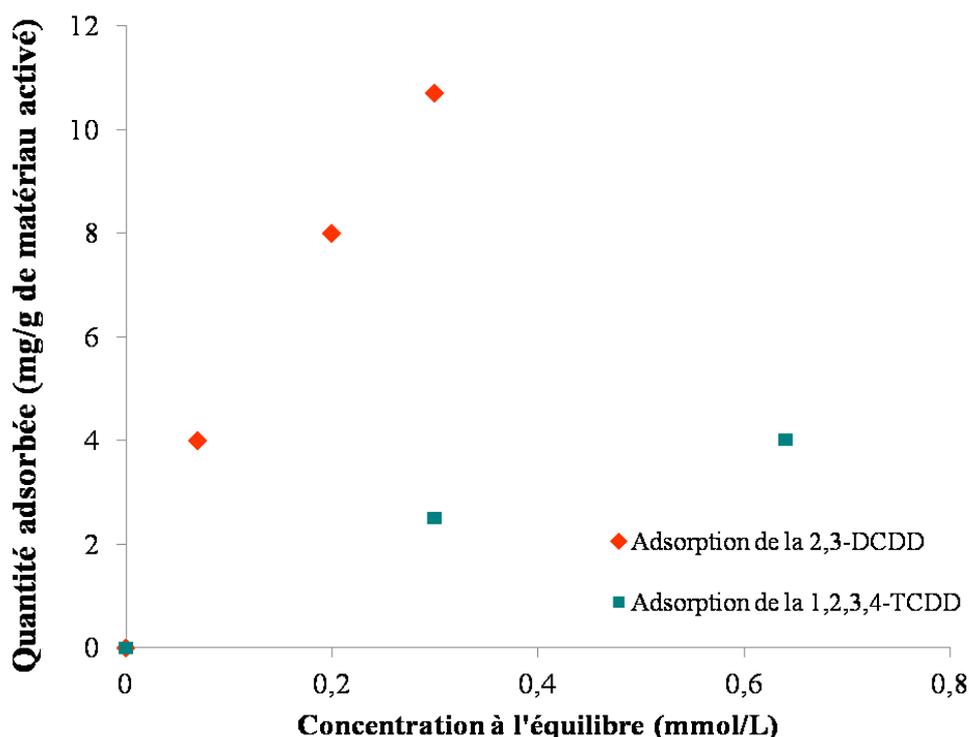


Figure V-6 : Isothermes d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD et de la 1,2,3,4-TCDD sur le matériau de type MOF **CPO-27(Ni)**

Les isothermes d'adsorption montrent des cinétiques et des capacités d'adsorption intermédiaires entre celles de la zéolithe de type ***BEA** et celles des zéolithes de types **FAU** et **EMT** (cf. **Figure V-4**). Bien qu'ayant des tailles de pores et des volumes poreux comparables, les capacités d'adsorption de ce MOF restent néanmoins inférieures à celles des zéolithes de types **FAU** et **EMT**. Ceci peut être expliqué par le protocole d'activation utilisé qui n'est pas adapté à ce type de matériau.

En effet, les MOFs sont plus sensibles à l'humidité que les zéolithes. Le simple fait d'activer ces matériaux sous air ou le moindre contact à l'air libre après activation, peut affecter considérablement leur capacité d'adsorption. Il serait donc nécessaire, dans le but d'approfondir les études sur les matériaux de type MOF, d'adapter le mode opératoire utilisé pour chaque adsorbant. Néanmoins, cette étude permet tout de même de mettre en évidence une éventuelle efficacité de ce MOF en faveur de la 2,3-DCDD vis-à-vis de la 1,2,3,4-TCDD. L'adsorption étant réalisée sur les deux solutions des dioxines pures et non sur le mélange des deux composés, seule la notion d'efficacité de ce MOF vis-à-vis de la 2,3-DCDD et non la notion de sélectivité peut être mise en avant.

La sensibilité des matériaux de type MOF vis-à-vis de l'humidité reste un problème majeur pouvant compromettre leur utilisation dans des applications telles que celle visée et pour laquelle la présence d'eau est incontournable. Toutefois, comme observé dans le **chapitre IV**, le MOF **MIL-101(Cr)**, bien qu'hydrophile, semble posséder, en présence d'eau, de bonnes propriétés d'adsorption de 1,2-dichlorobenzène.

Une alternative envisageable serait l'utilisation d'un matériau de type MOF non sensible à l'humidité tels que les MOFs de type UiO (cf. étude de leur stabilité sous 11,3 % d'humidité relative dans le **chapitre II**) ou alors l'utilisation d'un pré-filtre composé de matériaux hydrophiles (placé en amont des cartouches contenant les matériaux adsorbants) permettant ainsi l'élimination de l'eau présente dans les fumées avant leur contact avec les matériaux adsorbants.

3) Adsorption en phase gaz de dioxines/furanes : campagnes de prélèvement sur site

L'adsorption de dioxines/furanes a également pu être réalisée en phase gaz et en dynamique lors de campagnes de prélèvement sur site d'incinération de déchets.

Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, la première en novembre 2014 et la seconde en juin 2015. Le but de ces campagnes de prélèvement est de comparer les résultats et les tendances dégagées lors des tests d'adsorption en laboratoire. Il est important de noter qu'en laboratoire les composés adsorbés sont parfaitement maîtrisés ; un, voire deux composés au maximum sont présents pour chaque test d'adsorption. Ceci est loin d'être le cas pour les fumées en sortie d'usine d'incinération pour lesquelles un nombre de polluants important est présent, comme déjà précisé dans le **chapitre I**.

3.1) Choix des adsorbants et des adsorbats

Les différents matériaux adsorbants utilisés et les objectifs étudiés au cours des deux campagnes de prélèvement sont répertoriés dans le **Tableau V-3**. Les résultats de chacune des études seront détaillés dans la partie 3.3) de ce chapitre.

Tableau V-3 : Liste des matériaux avec les quantités utilisées aux cours des deux campagnes de prélèvement. Les adsorbants NaX et bêta mentionnés correspondent à la zéolithe de type FAU commercialisée (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) et à la zéolithe bêta commercialisée (Clariant®, microcristaux) dont les protons ont été échangés par des cations sodium (Si/Al = 12 et Na/Al = 0,4). Le symbole Ø correspond aux diamètres des billes.

Etude (a)	Ligne 1	Ligne 2	Objectifs
Campagne 1 (2014) (b)			
1-1	30 g billes NaX-CMC 5 % (0,5 < Ø < 0,8 mm)	30 g billes XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm)	Comparaison des propriétés d'adsorption entre les billes NaX-CMC et la résine XAD-2
1-2	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,5 < Ø < 0,8 mm)	Etude de l'influence de la taille des billes
1-3	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g billes * BEA-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	Etude de l'influence du type structural de l'adsorbant zéolithique
Campagne 2 (2015) (b)			
2-1	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g billes * BEA-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	Comparaison des résultats avec l'étude 1-3 de la campagne 1 et dosage des congénères testés au laboratoire en phase liquide : 2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD (c)
2-2	30 g billes NaXLa³⁺-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	Etude de l'influence de la nature du cation de compensation de la zéolithe de type FAU
2-3	5 g MIL-101 sous forme de poudre + 25 g de billes NaX-Na ₂ SiO ₃ (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g de billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	Etude de l' efficacité du MOF MIL-101(Cr)
2-4	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < Ø < 0,4 mm)	30 g billes NaX-Na₂SiO₃ 5 % (0,25 < d < 0,4 mm) sans refroidissement de la cartouche	Etude de l'influence de la température à laquelle l'adsorption est réalisée

(a) Chaque étude est réalisée sur un jour différent. La numérotation des études est constituée d'un premier chiffre correspondant à la campagne, puis d'un second correspondant au jour de l'étude.

(b) Pour chaque jour de campagne, quatre cartouches, contenant chacune un matériau adsorbant sont utilisées et réparties en parallèle deux par deux comme représenté sur la **Figure V-8**. La seconde cartouche de chaque branche constitue une cartouche de garde nécessaire en cas de perçage. Celle-ci est remplie avec de la résine XAD-2 (cf. description de cette résine dans la partie adsorption du 1,2-

dichlorobenzène dans le **chapitre IV**), adsorbant utilisé dans la norme EN 1948 (cf. partie réglementation dans le **chapitre I**).

- (c) En règle générale, le dosage est réalisé sur les congénères toxiques. Pour cette étude, le dosage a été étendu également aux congénères étudiés en adsorption en phase liquide, à savoir : la 2,3-DCDD, la 1,4-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD.

Rappelons que toutes les billes de zéolithes ont préalablement été calcinées, les billes utilisées pour l'étude 1-1 ne contiennent alors plus de liant organique (CMC).

Les adsorbats ciblés, pour lesquels des profils de concentration en sortie de cheminée seront déterminés, sont les 17 congénères toxiques de dioxines/furanes. Ces derniers ainsi que leurs abréviations utilisés sur les histogrammes traduisant les profils de concentration (cf. **Annexe 3**) sont présents dans le **Tableau V-4**.

Tableau V-4 : Liste des congénères toxiques de dioxines/furanes et abréviations correspondantes

Noms des congénères de dioxines/furanes toxiques	Abréviations correspondantes
2,3,7,8-TétraChloroDibenzoDioxine	2,3,7,8-TeCDD
1,2,3,7,8-PentaChloroDibenzoDioxine	1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,4,7,8-HexaChloroDibenzoDioxine	1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-HexaChloroDibenzoDioxine	1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-HexaChloroDibenzoDioxine	1,2,3,7,8,9- HxCDD
1,2,3,4,6,7,8-HeptaChloroDibenzoDioxine	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
OctaChloroDibenzoDioxine	OCDD
2,3,7,8- TétraChloroDibenzoFurane	2,3,7,8-TeCDF
1,2,3,7,8-PentaChloroDibenzoFurane	1,2,3,7,8-PeCDF
2,3,4,7,8-PentaChloroDibenzoFurane	2,3,4,7,8- PeCDF
1,2,3,4,7,8-HexaChloroDibenzoFurane	1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-HexaChloroDibenzoFurane	1,2,3,6,7,8- HxCDF
1,2,3,7,8,9-HexaChloroDibenzoFurane	1,2,3,7,8,9- HxCDF
2,3,4,6,7,8-HexaChloroDibenzoFurane	2,3,4,6,7,8- HxCDF
1,2,3,4,6,7,8-HeptaChloroDibenzoFurane	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9- HeptaChloroDibenzoFurane	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
OctaChloroDibenzoFurane	OCDF

3.2) Matériel et méthodes

3.2.1) Préparation des cartouches contenant les matériaux adsorbants

Les cartouches destinées à contenir les matériaux adsorbants ont été fournies par le groupe CARSO. Elles ont ensuite été remplies par les laboratoires LISA et MADIREL de l'Université d'Aix-Marseille. Pour cela, environ 30 g d'adsorbant (zéolithes ou MOFs) activé sont introduits dans chaque cartouche. Les activations des matériaux adsorbants ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tests d'adsorption en phase liquide (cf. partie 2.2.1) de ce chapitre).

Les cartouches contenant les adsorbants et la résine XAD-2 sont remplies et marquées par le groupe CARSO dans le but de contrôler toute pollution éventuelle avant les prélèvements. Le marquage est réalisé, selon la norme EN 1948-2, en injectant une solution de PCDD/F chlorosubstitués en position 2,3,7,8 et marqués au ^{13}C dans du toluène.[21]

Dans le but de protéger les marqueurs de la lumière, les cartouches sont entourées de papier aluminium puis identifiées par un numéro qui indique le jour et la position du prélèvement. Elles sont ensuite placées individuellement dans des sacs thermosoudés contenant un dessiccant.

3.2.2) Choix du point d'échantillonnage

Les deux campagnes de prélèvement ont été effectuées dans la même usine de valorisation comportant un incinérateur de déchets ménagers dont SITA/SUEZ Environnement est le propriétaire exploitant par délégation. Cette unité d'incinération avec récupération d'énergie est équipée d'une ligne comprenant un système de filtrage par précipitation électrostatique et filtre à manche.[22]

Le point de prélèvement choisi pour les deux campagnes de prélèvement est situé à la sortie du précipitateur électrostatique et avant le filtre à manche dans le but d'avoir des niveaux de dioxines/furanes assez importants (supérieurs à 1 ng/Nm^3).

3.2.3) Dispositif de prélèvement

La technique de prélèvement utilisée est basée sur la norme EN 1948-1.[21] La base du dispositif utilisé est un préleveur de poussière de Cleanair Europe[23] répondant aux normes US EPA 5,[24] EN 13284,[25] ISO 9096, ISO 12141.[26] Le dispositif de base n'est toutefois pas adapté pour travailler avec différents matériaux adsorbants en parallèle, et a donc été

modifié pour permettre aux différentes études d'être menées. Ce dispositif après modification est présenté sur la **Figure V-7**.

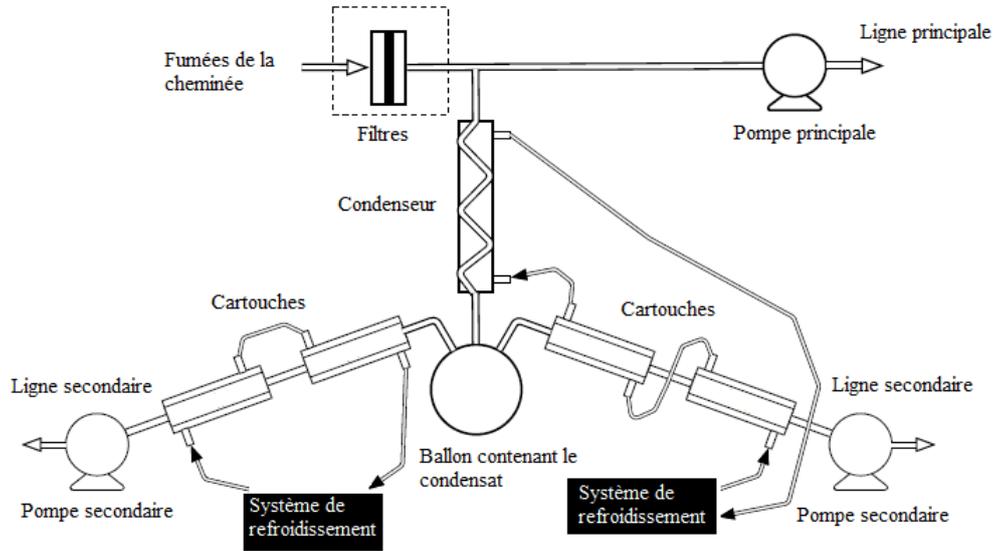


Figure V-7 : Schéma de l'ensemble du train de prélèvement

Le montage adapté pour l'application visée est équipé de deux lignes (secondaires) en parallèle.

Par ailleurs, une percée de l'adsorbant présent dans les premières cartouches est possible. Pour cela, une deuxième cartouche dite de garde sera toujours présente en série sur chaque ligne, en aval de la cartouche contenant l'adsorbant testé et remplie de résine XAD-2.

Le montage utilisé est représenté de façon schématique sur la **Figure V-8**.

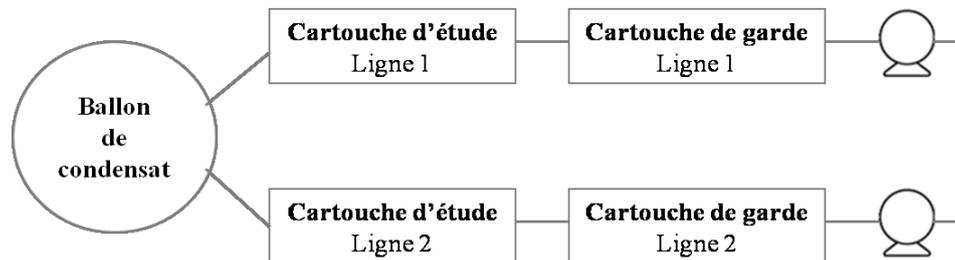


Figure V-8 : Montage utilisé pour les différents jours des campagnes de prélèvement, ce montage est constitué de deux lignes en parallèle contenant chacune une première cartouche dans laquelle sera placée l'adsorbant à l'étude et la seconde cartouche, dite de garde (tests de percage) contenant toujours de la résine XAD-2

Les conditions de prélèvement lors de ces campagnes sont résumées ci-dessous. Au point de prélèvement, la température des fumées est d'environ 180-200 °C alors que celle au

niveau du filtre est à environ 110 °C. Pour refroidir le condenseur et les cartouches d'adsorbants, une circulation d'eau à environ 2-3 °C est, en général, mise en œuvre. En son absence la mesure de la température à la surface externe d'une cartouche (non refroidie) indique une valeur de 31-32 °C, qui est du même ordre que celle des gaz en sortie du ballon à condensat. Il peut donc être supposé que, dans le cas d'un refroidissement des cartouches, la température du flux gazeux se situe entre 2-3 et 31-32°C.

Le débit de prélèvement est de l'ordre de : 3-3,1 m³/h dans la ligne principale et 2-2,7 m³/h dans les lignes secondaires. Le taux d'humidité est de 13-15 %, ce qui correspond à des valeurs standards mesurées dans la matrice des gaz d'incinération (cf. **chapitre I**).

3.2.4) Déroulement des campagnes de prélèvement

Le point de prélèvement choisi a imposé une disposition particulière du dispositif en raison de la place disponible très limitée comme peut en témoigner la photographie de la **Figure V-9**.

Il présente également le risque d'une forte concentration en poussières et d'une humidité plus importante des fumées. Le taux d'humidité des gaz a dû être contrôlé. En effet, la présence d'eau dans les cartouches risque non seulement de nuire à l'efficacité de l'adsorbant potentiellement sensible à l'humidité mais aussi d'endommager les pompes. Le taux d'humidité a donc été mesuré avec une attention particulière lors des mesures complémentaires réalisées avant les prélèvements.

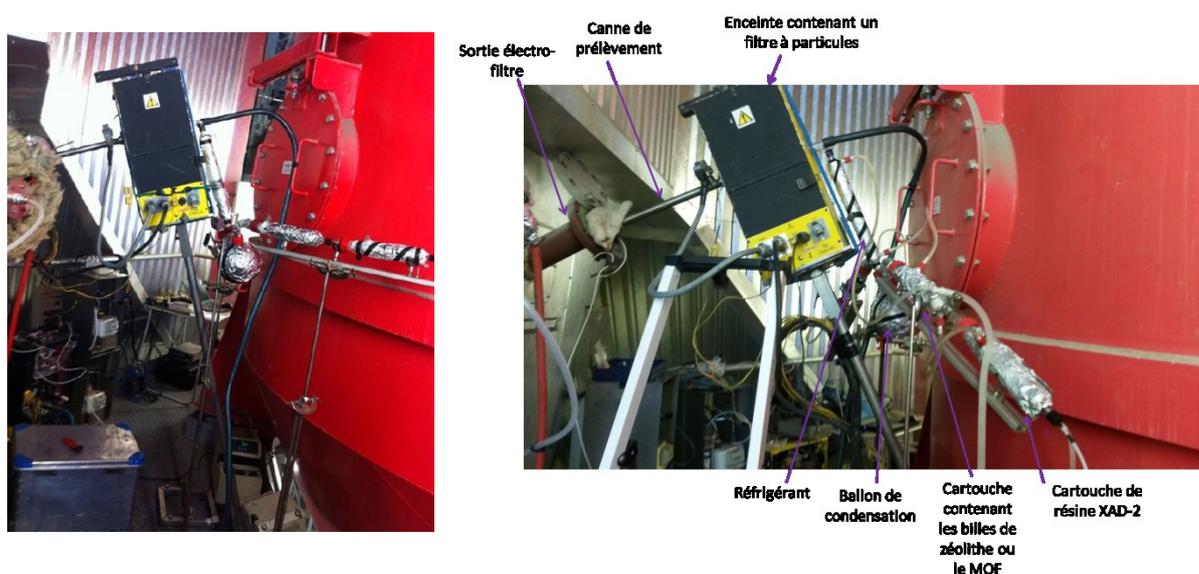


Figure V-9 : Photographies du dispositif utilisé durant les campagnes de prélèvement

La durée de prélèvement a quant à elle été fixée à six heures conformément à la norme EN 1948-1. A chaque jour de prélèvement est associée une valise contenant le système de prélèvement (verrerie, filtre et adsorbants).

3.2.5) Extraction, purification et analyse en laboratoire

Les valises de prélèvement évoquées précédemment sont ensuite déposées au groupe CARSO chargé de l'analyse des congénères de dioxines/furanes adsorbés sur les matériaux présents au sein des cartouches. L'extraction du système de prélèvement est effectuée selon la norme EN 1948-2. Cette extraction est réalisée par une méthode de type Soxhlet quel que soit l'adsorbant (résine XAD-2 et adsorbants zéolithiques ou de type MOF). Cette méthode avait déjà été utilisée lors des travaux de thèse précédents et avait montré de bons rendements d'extraction avec deux extractions de 20 heures et l'utilisation du toluène comme solvant.[17]

L'analyse (identification et quantification) est réalisée selon la norme EN 1948-3 par chromatographie en phase gaz haute résolution couplée à un spectromètre de masse haute résolution.[21]

3.3) Résultats obtenus

Dans le but de valider la méthode analytique utilisée, l'estimation de l'erreur relative ou du taux de recouvrement est nécessaire. Les taux de recouvrement de chaque congénère obtenu avec les matériaux utilisés en comparaison avec celui obtenu avec la résine XAD-2 (adsorbant utilisé dans la norme EN 1948) ont été estimés.

La **Figure V-10** montre que les taux de recouvrement déterminés après adsorption sur les billes de zéolithe de type FAU (préparées avec 5 % en masse de liant de type CMC, $0,5 < \varnothing < 0,8$ mm) et la résine XAD-2 ($0,25 < \varnothing < 0,84$ mm) sont du même ordre pour chaque congénère.

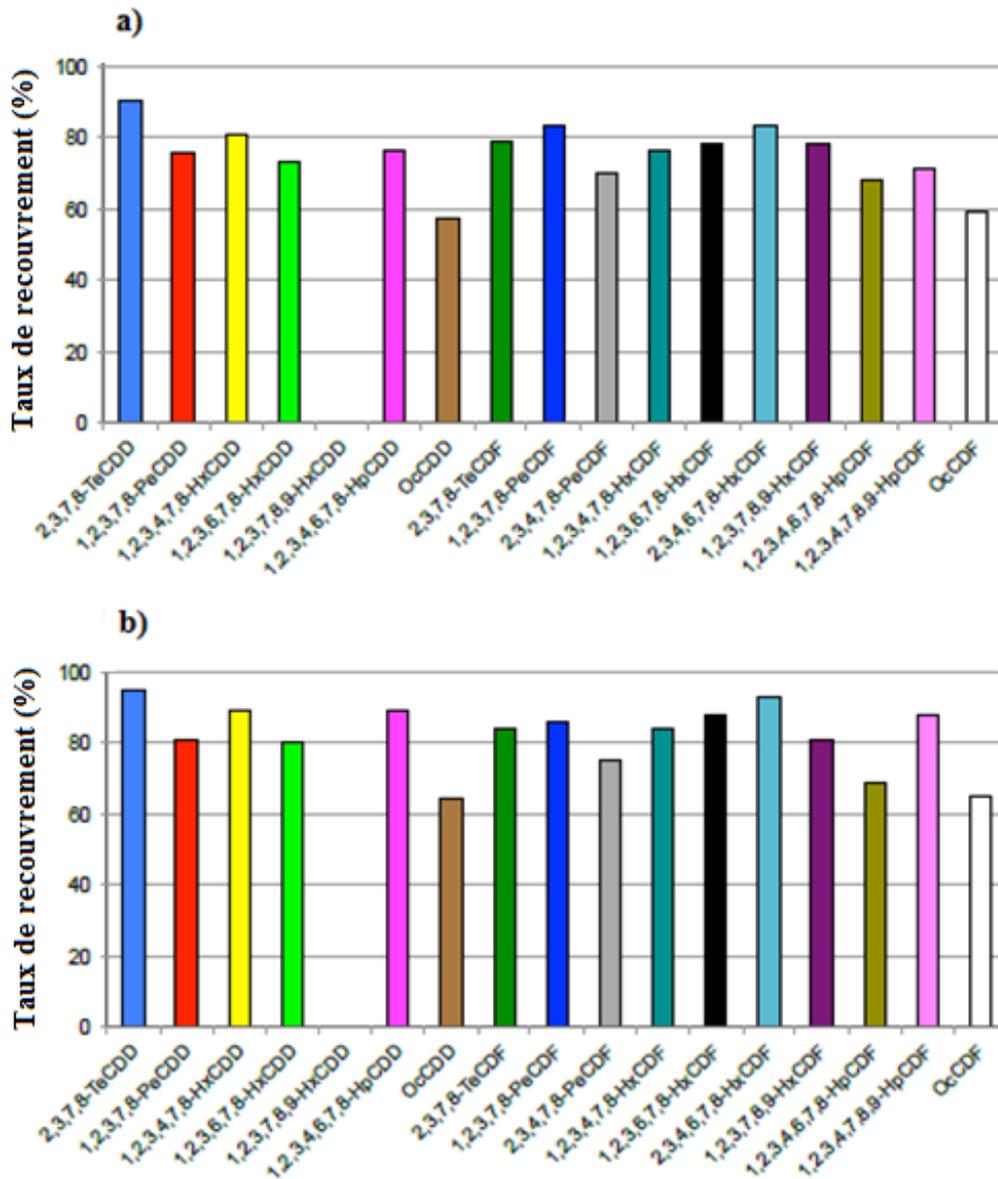


Figure V-10 : Taux de recouvrement après adsorption sur a) les billes de zéolithe de type FAU : NaX ($0,5 < \varnothing < 0,8$ mm) et sur b) la résine XAD-2 ($0,25 < \varnothing < 0,84$ mm)

Il en est de même pour les autres matériaux utilisés dans les campagnes (non présentés dans le manuscrit). La méthode analytique est ainsi validée pour le type de matériaux utilisés.

L'incertitude sur la mesure est calculée essentiellement à partir de ces taux de recouvrement obtenus par congénère. Cette incertitude est estimée en moyenne à environ 15 % sur les quantités TEQ des différentes phases (particulaires, condensat et gaz). Le groupe CARSO a fourni une estimation des incertitudes par congénère pouvant atteindre 60 % (cas de l'OcCDD). Ce paramètre est donc d'importance et doit être pris en compte dans l'analyse des résultats.

Les résultats obtenus pour les différentes études réalisées lors des campagnes de prélèvement sont présentés ci-après. Les histogrammes de profils de concentrations des 17 congénères toxiques de dioxines/furanes sont donnés en **Annexe 3**.

3.3.1) Comparaison entre la zéolithe de type **FAU** et la résine XAD-2

Comme évoqué précédemment, la zéolithe de type **FAU** et l'adsorbant de type XAD-2 ont été comparés dans le but d'évaluer l'efficacité des adsorbants zéolithiques par rapport à l'adsorbant classique (cf. étude 1-1 dans le **Tableau V-3**).

Pour cela, la zéolithe NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) sous forme de billes ($0,5 < \varnothing < 0,8$ mm, 5 % en masse de CMC) et la résine XAD-2 ($0,25 < \varnothing < 0,84$ mm) ont été testées en parallèle. Les profils de concentration obtenus lors de cette analyse sont présents sur la **Figure A3-1** en **Annexe 3**.

Tenant compte des incertitudes sur chaque congénère, ces résultats montrent des profils de concentration des différents congénères similaires pour la zéolithe de type **FAU** et pour la résine XAD-2.

Par ailleurs, aucun perçage des cartouches de zéolithe de type **FAU** et de résine XAD-2 n'est observé puisque la mesure du congénère (2,3,4,7,8-PeCDF) n'est pas significative. Ces premiers résultats ne permettent pas de conclure quant à une éventuelle adsorption de certains congénères toxiques dans les micropores de la zéolithe de type **FAU**.

3.3.2) Comparaison entre les zéolithes de types **FAU** et ***BEA**

La comparaison des deux principaux types structuraux zéolithiques (**FAU** et ***BEA**) utilisés au cours de ces travaux a été réalisée (cf. étude 1-3 dans le **Tableau V-3**). Pour cela, les zéolithes NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) et bêta (Clariant®, microcristaux, Si/Al = 12) sous forme de billes ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm) préparées avec 5 % en masse de liant de type Na_2SiO_3 ont été testées en parallèle. Les profils de concentration obtenus sont présents sur la **Figure A3-2** en **Annexe 3**.

Tenant compte des incertitudes sur chaque congénère, ces résultats montrent des profils de concentration des différents congénères similaires pour les zéolithes de type **FAU** et ***BEA**.

Un perçage dans le cas des billes de zéolithe de type ***BEA** pour les congénères possédant les plus petites tailles (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF) est observé. Pour les billes de zéolithe de type **FAU** dont le diamètre de pores (cages) est plus élevé, aucun perçage n'est observé.

A ce stade, deux scénarii peuvent être avancés :

- L'adsorption des dioxines/furanes est réalisée en surface uniquement, aucune molécule n'est adsorbée dans les pores.
- L'adsorption des dioxines/furanes est réalisée en surface et dans les micropores de la zéolithe de type **FAU**. Les congénères de plus petites tailles (composés possédant quatre atomes de chlore tout au plus : 2,3,7,8-TeCDD, et 2,3,7,8-TeCDF) seraient adsorbés dans les micropores alors que les congénères de plus grandes tailles (composés contenant plus de quatre atomes de chlore présents sur les profils de concentration en **Annexe 3**) seraient adsorbés uniquement en surface. Ceci expliquerait le perçage observé pour les composés de faibles tailles dans le cas de la zéolithe de type ***BEA** dont les tailles de pores sont plus petites que les dimensions de ces composés. Comme précisé dans le **chapitre IV**, seule une adsorption en « bouche » de pores semble possible dans le cas de la zéolithe de type ***BEA**.

Les deux scénarii sont possibles mais le second scénario semble plus probable du fait de la sélectivité mise en évidence dans le perçage.

3.3.3) Influence de la taille des billes de zéolithe de type **FAU**

L'influence de la taille des billes a également été étudiée (cf. étude 1-2 dans le **Tableau V-3**) dans le but de déterminer la taille optimale des billes à réaliser. Ceci a permis d'optimiser les paramètres de mise en forme (cf. **chapitre III**). Pour cela, la zéolithe NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) sous forme de billes ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm) préparées avec 5 % en masse de liant Na_2SiO_3 et les mêmes billes possédants une taille plus élevée ($0,5 < \varnothing < 0,8$ mm) ont été testées en parallèle. Les résultats obtenus pour cette étude sont présents sur la **Figure A3-3** en **Annexe 3**.

Etant donnée les incertitudes sur chaque congénère, ces résultats montrent des profils de concentration des différents congénères similaires pour les deux tailles de billes.

Néanmoins, un perçage pour les congénères possédant les plus petites tailles (2,3,7,8-TCDD et 2,3,7,8-TCDF) est exclusivement constaté dans le cas des billes de zéolithe les plus grandes ($0,5 < \varnothing < 0,8$ mm).

A l'instar de l'étude précédente, deux scénarii sont envisageables :

- L'adsorption des dioxines/furanes est réalisée en surface des billes uniquement, aucune molécule n'est adsorbée dans les pores. Les billes deux fois plus grandes ($0,5 < \varnothing < 0,8$ mm) présentent une surface externe deux fois plus petite que les billes les plus petites ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm). Ceci pourrait expliquer le perçage observé seulement dans le cas des billes de plus grandes tailles.
- L'adsorption des dioxines/furanes est réalisée en surface et dans les micropores des billes de zéolithe. Seuls les congénères de petites tailles accèdent aux micropores (présents en périphérie et dans le cœur des billes) de la zéolithe de type **FAU**. Les congénères de grandes tailles sont quant à eux seulement adsorbés en surface des billes. L'accessibilité aux micropores présents au cœur des billes semble moins bonne pour les billes de plus grandes tailles en raison de problèmes de diffusion entraînant ainsi un perçage des plus petits congénères (les seuls pouvant être adsorbés dans les micropores au sein des billes). Dans ce cas, les billes de plus grandes tailles seraient saturées car leur cœur serait moins accessible.

Les deux scénarii sont possibles mais le second scénario semble à privilégier du fait de la sélectivité dans le perçage.

3.3.4) Influence de la nature du cation de compensation de la zéolithe de type **FAU**

L'influence de la nature du cation de compensation au sein de la zéolithe de type **FAU** a été évaluée (cf. étude 2-2 dans le **Tableau V-3**).

Les pores de la zéolithe de type **FAU** sont moins accessibles pour l'adsorption de molécules organiques tétrachlorées telle que la 1,2,3,4-TCDD (capacité d'adsorption à saturation ~ 8 mg/g[17]) que pour l'adsorption de molécules dichlorées et donc de plus petite taille comme la 2,3-DCDD (capacité d'adsorption à saturation > 120 mg/g[17]). Cette capacité d'adsorption plus faible peut s'expliquer par la taille plus importante et la flexibilité plus faible de la molécule de 1,2,3,4-TCDD conduisant à une adsorption de surface uniquement. Ainsi, dans le but d'augmenter l'accessibilité aux pores et ainsi augmenter les capacités d'adsorption, des échanges cationiques ont été réalisés. L'échange du cation Na^+ par un cation trivalent La^{3+} permettrait d'augmenter l'accessibilité des micropores de la zéolithe de type **FAU** aux congénères fortement chlorées.[1, 27] Ben Abda *et al.* ont expliqué cela par le fait que les cations Na^+ généralement présents dans les sites II et III étaient remplacés par des cations La^{3+} (trois cations Na^+ sont remplacés par un cation La^{3+}) présents cette fois-ci

dans les sites I' permettant ainsi une adsorption plus importante de molécules organiques. Les sites II et III constitueraient les sites les plus sujets à l'adsorption de molécules ayant des tailles proches de ceux des pores de la zéolithe de type FAU. Ainsi, après échange, les sites II et III libérés (dépourvus de cation) sont disponibles pour l'adsorption des dioxines/furanes.

Pour cette étude, la zéolithe NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) sous forme de billes ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm) avec 5 % en masse de liant de type Na_2SiO_3 et les mêmes billes de zéolithe NaX dont les cations Na^+ ont été échangés par des cations La^{3+} (échange réalisé par les laboratoires LISA et MADIREL à l'Université d'Aix-Marseille) ont été testées en parallèle. Les résultats obtenus pour cette étude sont présentés sur la **Figure A3-4**.

Compte-tenu des incertitudes sur chaque congénère, ces résultats montrent des profils de concentration des différents congénères similaires pour les zéolithes NaX et LaX.

Par ailleurs, aucun perçage significatif n'est observé. Ceci est dû aux faibles quantités présentes pour ces congénères lors de ce jour de prélèvement. De ce fait, aucune conclusion ne peut être avancée quant à l'efficacité de la présence des cations La^{3+} sur l'adsorption de dioxines/furanes en phase gazeuse.

3.3.5) Efficacité du MOF MIL-101(Cr)

L'étude de l'efficacité du MOF MIL-101(Cr) a été réalisée (cf. étude 2-3 dans le **Tableau V-3**) dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus en laboratoire pour l'adsorption de polychlorobenzènes en phase gaz.

Pour cela, 5 g de MOF MIL-101(Cr) sous forme de poudre ont été dispersés dans 25 g de zéolithe NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) sous forme de billes ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm) préparées avec 5 % en masse de liant de type Na_2SiO_3 . Les mêmes billes de zéolithe NaX ont été testées en parallèle. Cette configuration particulière a été pensée en raison de la complexité de la synthèse des matériaux MOFs en grande quantité et de leur mise en forme non envisageable.

Les résultats obtenus pour cette étude sont présents sur la **Figure A3-5** en **Annexe 3**.

En tenant compte des incertitudes sur chaque congénère, ces résultats montrent des profils de concentration similaires voire légèrement plus importants dans le cas de la cartouche contenant le MOF MIL-101(Cr).

Un perçage significatif de la cartouche contenant seulement les billes de zéolithe de type FAU est observé (cf. **Figure A3-5 b**) en **Annexe 3**). Les valeurs mesurées dans le cas de

la cartouche de garde suivant la cartouche contenant le MOF **MIL-101(Cr)** ne sont pas significatives (cf. **Figure A3-5 d**) en **Annexe 3**).

En toute rigueur, il aurait fallu remplacer 5 g de billes de **FAU** par 5 g de poudre de cette même zéolithe dans la cartouche parallèle à celle contenant le MOF. Une comparaison peut tout de même être faite en supposant, de façon légitime, que les 5 g de MOF sous forme de poudre sont dispersés de façon homogène entre les billes de **FAU**. Les résultats de perçage obtenus montrent une certaine efficacité de la présence du MOF **MIL-101(Cr)** pour l'adsorption des dioxines.

3.3.6) Influence de la température d'adsorption

L'influence de la température à laquelle est réalisée l'adsorption par modification du refroidissement externe des cartouches a été étudiée (cf. étude 2-4 dans le **Tableau V-3**).

Pour cela, la zéolithe NaX (Sigma-Aldrich®, microcristaux, Si/Al = 1,2) sous forme de billes ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm) préparées avec 5 % en masse de liant de type Na₂SiO₃ a été testée dans les deux premières cartouches en parallèle. Une cartouche a été refroidie, à l'instar de toutes les autres précédentes, avec une circulation d'eau (2-3 °C) sur l'enveloppe externe des cartouches. L'autre cartouche est à une température de 31-32 °C. La température à l'intérieur des cartouches n'a pas pu être mesurée. Les résultats obtenus pour cette étude sont présents sur la **Figure A3-6** en **Annexe 3**.

Les quantités totales de congénères adsorbés présentent un déséquilibre entre les deux lignes de prélèvement en parallèle. Les composés présents dans le flux ne semblent pas se répartir de manière identique suivant les deux lignes et donc suivant la température d'adsorption. Aucun perçage n'est observé pour la cartouche refroidie à une température de 2-3 °C. En revanche un perçage significatif est observé lorsque la cartouche n'est pas refroidie.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène, à savoir :

La physisorption n'étant pas favorable pour des températures trop importantes, ceci induit la désorption des dioxines de petites tailles (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF). En effet, en règle générale, l'augmentation de la température ne favorise pas la physisorption en raison de l'agitation thermique induite.

L'utilisation d'une température plus importante pourrait entraîner une saturation des sites d'adsorption plus rapide (à cause d'un flux gazeux plus riche en dioxines) et donc un perçage plus rapide des congénères de petite taille.

Quoi qu'il en soit, le refroidissement des cartouches semble à privilégier pour l'application visée.

3.3.7) Dosage des congénères non toxiques étudiés en laboratoire

Les trois congénères dissymétriques et non toxiques, utilisés au laboratoire pour les tests d'adsorption en phase liquide (2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD), ont également été identifiés et quantifiés en supplément des 17 congénères toxiques précédemment étudiés (cf. étude 2-1 dans le **Tableau V-3**).

Les résultats obtenus montrent que ces trois congénères sont mesurés dans des quantités trop faibles pour pouvoir conclure d'une quelconque manière. Ces résultats ne sont donc pas présentés.

4) Orientation vers le dispositif de terrain

Pour rappel, l'objectif final du programme est de proposer un concept d'appareil de terrain permettant, à la fois, le prélèvement, l'adsorption, l'extraction et l'analyse des différents congénères de dioxines et furanes. Cet appareil s'adresse plus précisément à une utilisation en phase gaz pour l'étude des fumées à l'émission de sources fixes, en général, et d'incinérateurs en particulier.

Concernant le dispositif envisagé, il est prévu que la méthode de prélèvement isocinétique de fumées en sortie de cheminée décrite dans la norme EN 1948-1 soit conservée. Actuellement, les dioxines/furanes sont accumulés sur l'adsorbant organique de type XAD-2 afin d'obtenir des quantités mesurables. Une première modification apportée par le dispositif concerne cet adsorbant qui doit être spécifique dans le but de permettre une adsorption ciblant certains congénères toxiques de dioxines/furanes. Cette sélectivité d'adsorption doit également permettre de réduire la matrice d'effluent en laissant de côté les autres composés présents dans les fumées et jouant le rôle d'interférents.

L'extraction des dioxines/furanes se basera sur leur thermodésorption. Cette méthode pourrait aussi être sélective au regard des composés ciblés.

Le dernier étage du dispositif permettra l'analyse des différents congénères en incluant une séparation par chromatographie gazeuse et une identification/quantification par spectrométrie de masse.

Cette combinaison de méthodes d'adsorption/thermo-désorption sélectives permettrait de réduire fortement les étapes de purification et donc le temps d'analyse conduisant ainsi à un appareil de terrain.

4.1) Adsorption en cascade

Les résultats d'adsorption en laboratoire (polychlorobenzènes et dioxines/furanes) et sur site (dioxines/furanes) obtenus à ce jour permettent de dégager des matériaux intéressants pour le dispositif de terrain. Certains matériaux adsorbent différemment selon les congénères toxiques ciblés. Ainsi, à ce stade, deux types d'adsorbants peuvent être proposés : (1) un premier type en amont pour filtrer des interférents tels que les congénères de dioxines non-ciblés, et (2) un deuxième type pour adsorber spécifiquement les congénères toxiques ciblés par la mesure.

Afin d'obtenir une meilleure sélectivité lors du prélèvement, une mise en cascade d'un ensemble de cartouches contenant les adsorbants est envisagée. Une seule cartouche multi-adsorbants ne peut suffire car il faut réaliser une extraction puis une analyse de chaque adsorbant séparément.

Par exemple, l'utilisation d'une première cartouche de zéolithe de type *BEA peut se révéler intéressante dans le but de filtrer certains congénères de dioxines/furanes et autres composés de faibles tailles. Puis, pour adsorber spécifiquement les congénères toxiques ciblés, la zéolithe de type FAU et plus spécifiquement la NaX permettrait d'adsorber les dioxines de tailles inférieures ou égales à la 2,3,7,8- TCDD.[11] La zéolithe de type FAU dont les cations de compensation sont du lanthane (LaX) peut ensuite être une option puisque cette zéolithe semble permettre l'adsorption de tous les congénères jusqu'aux OCDD et OCDF.[27]

4.2) Désorption thermique

L'extraction des dioxines/furanes des adsorbants utilisés est prévue par thermodésorption pour le dispositif de terrain envisagé.

Avec les adsorbants utilisés (souvent de nature organique, cas de la résine XAD-2) à l'heure actuelle, la désorption thermique n'est pas une technique reconnue pour la mesure des dioxines/furanes. En effet, la température de désorption choisie doit tenir compte de la nature de l'adsorbant et de sa stabilité chimique et de celle de l'adsorbat. En fonction de ces

températures, le taux de désorption de ces composés peut s'avérer très faible et leur destruction peut également intervenir. Ceci entraînerait une modification de la répartition des congénères et ainsi une altération de la quantification et de la toxicité l'échantillon étudié.

Les adsorbants inorganiques de type zéolithique envisagés ne posent pas de problème en termes de stabilité thermique. Ces matériaux peuvent résister à des températures allant jusqu'à 750 °C (cf. propriétés de ces matériaux dans le **chapitre II**).

Différents travaux sur l'estimation des températures de désorption de dioxines sur matériaux zéolithiques en utilisant la méthode TPD sont référencés dans la littérature. Yang *et al.* ont étudié l'adsorption de la Dibenzo-*p*-dioxine (sans chlore) sur 12 adsorbants dont les zéolithes et ont déterminé, entre autres, l'énergie d'activation de la désorption par la méthode de TPD.[3] Avec l'utilisation d'alumine γ , la température maximale de désorption est de 353 °C, tandis que pour la zéolithe de type FAU Y (Si/Al = 195) elle est estimée à 241 °C. Ils ont également déterminé les températures de désorption pour certaines argiles/zéolithe telles que : bentonite (275 °C) > laponite (202 °C) \approx clinoptilolite (200 °C).

Xi *et al.* ont étudié les températures de désorption du dibenzo-*p*-furane (sans chlore) de zéolithes (à haute teneur en silicium, type structural non spécifié) avec différents cations de compensation Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} et Na^+ par la méthode TPD.[4] Les énergies de désorption du dibenzo-*p*-furane sur les zéolithes Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Al^{3+} sont plus élevées que celles des zéolithes riches en Ca^{2+} et Na^+ . Guan *et al.* ont étudié l'adsorption et la désorption de la Dibenzo-*p*-dioxine sur différents matériaux inorganiques dont les zéolithes de type mordenite et NaY.[9] Pour les zéolithes, l'adsorption serait due au confinement dans les pores et les températures de désorption sont de 450-470 °C selon les zéolithes.

En ce qui concerne les matériaux de types MOF, aucune étude n'est référencée à ce sujet. Ces matériaux étant plus sensibles à la dégradation thermique que les zéolithes, des travaux complémentaires sont nécessaires, aux même titre que les matériaux zéolithiques pour mieux cibler les températures de thermo-désorption des différents congénères et ainsi avoir une désorption sélective sans dégradation des dioxines/furanes.

4.3) Conception du dispositif

4.3.1) Principe de base

Le dispositif envisagé utilise la même base que celui décrit dans la norme EN 1948-1, c'est-à-dire le système de prélèvement modifié et utilisé pour les campagnes de prélèvement

sur terrain (cf. **Figure V-7 b**)). Il vise à adsorber les dioxines/furanes en phase gazeuse ou en présence de solvant (phase liquide), sur des adsorbants contenus dans des cartouches.

Un schéma simplifié de fonctionnement de ce type d'appareil est donné sur la **Figure V-11**.

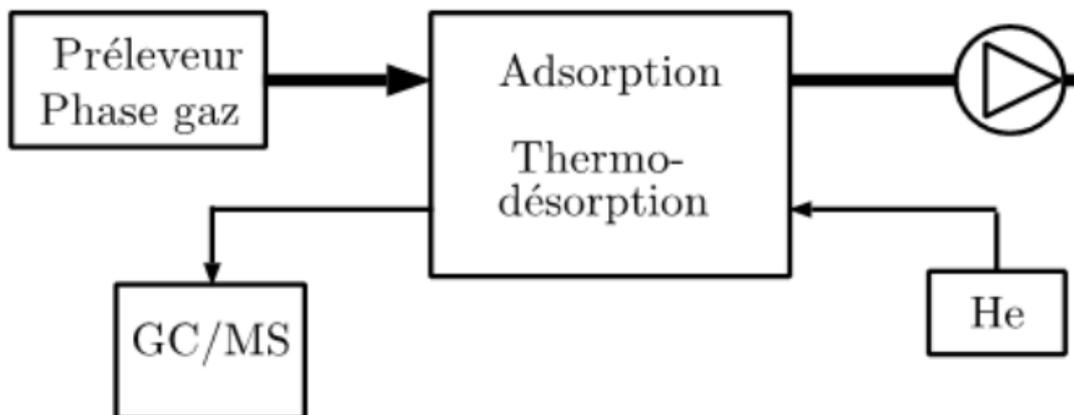


Figure V-11 : Schéma simplifié du dispositif de terrain envisagé[1]

Après leur désorption, les dioxines/furanes sont transportés à travers les lignes de transfert vers le système d'analyse. Leur condensation est minimisée en choisissant un matériel, une température et un diamètre interne appropriés pour les lignes de transfert. L'utilisation de silice et le maintien des lignes à des températures entre 200 et 300 °C sont envisagés. L'analyse (identification et quantification) en ligne des composés pourrait se composer d'un chromatographe en phase gaz et d'un spectromètre de masse.

Pour répondre à la demande des autorités (contrôle des émissions) et des besoins de l'exploitant (conduite et réglage du procédé), il est prévu que le dispositif de terrain produise une information toutes les 24 à 48 heures. La désorption et analyse ne durant que 1 à 2 heures, le dispositif est prévu de fonctionner en mode prélèvement la majeure partie du temps.

Suivant les phases d'adsorption utilisées, deux dispositifs peuvent être envisagés. Chacun d'eux fera l'objet d'un paragraphe ci-après.

4.3.2) Dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz

Le dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz envisagé est décrit sur la **Figure V-12**.

Il permet une adsorption en cascade sur deux cartouches contenant deux zéolithes différentes, comme décrit précédemment.

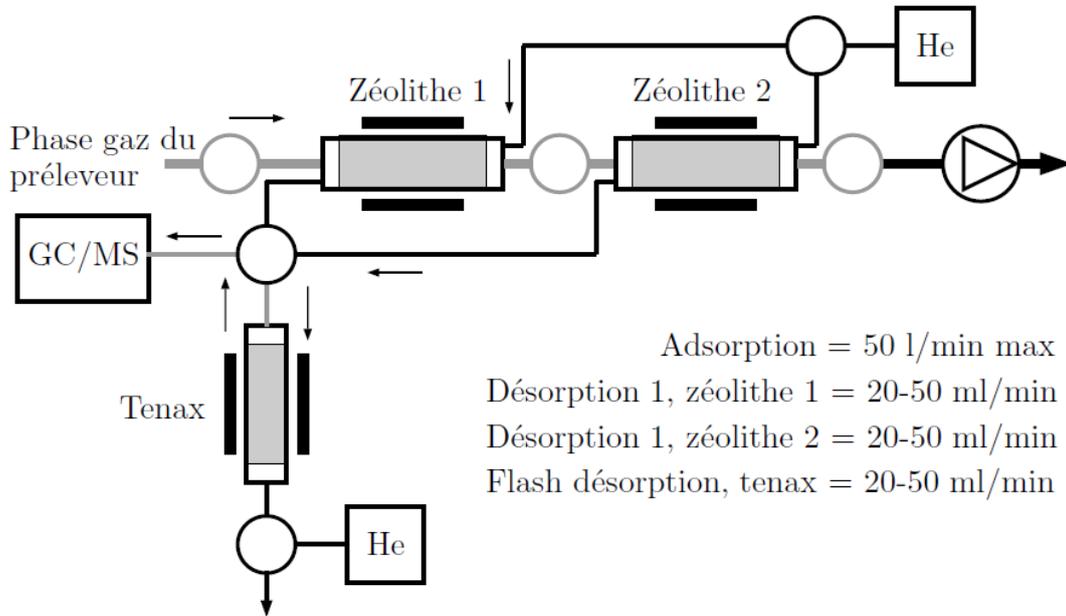


Figure V-12 : Dispositif de mesure proposé pour l'adsorption en phase gaz[1]

Ce dispositif permet les fonctions suivantes :

- ✓ adsorption de la phase gazeuse dynamique dans une première cartouche de zéolithe notée zéolithe 1 (durée maximale de 24 à 48 heures),
- ✓ adsorption dans une seconde cartouche de zéolithe, notée zéolithe 2, de la phase gazeuse dynamique résultant du passage dans la première (en même temps que l'étape précédente),
- ✓ première désorption de la cartouche zéolithe 1 vers le piège Tenax refroidi (durée maximale de 20 min),
- ✓ désorption« flash » du piège Tenax (adsorbant classiquement utilisé comme concentrateur dans un couplage TD/GC/MS) vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC),
- ✓ première désorption de la cartouche zéolithe 2 vers le piège Tenax refroidi (durée maximale de 20 min),
- ✓ désorption« flash » du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).

Ce dispositif peut, par ailleurs, être étendu à plus de deux cartouches en cascade afin d'augmenter la spécificité de l'adsorption.

4.3.3) Dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide

Un dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide peut également être envisagé. Ce dispositif, plus complexe, a permis une réflexion sur différents points, avec notamment :

- ✓ le choix du solvant adapté. En effet, les dioxines/furanes doivent être solubles dans celui-ci. Ces composés sont très peu solubles dans l'eau mais possède une grande solubilité dans les huiles et les solvants organiques de faible polarité.[28]
- ✓ le comportement des dioxines/furanes en présence du solvant. En général les congénères sont très stables. Toutefois, ils peuvent subir une perchlorination catalytique lorsqu'ils se trouvent en solution dans de l'isooctane ou de l'éthanol en présence de rayonnement UV.[29] Il faudra en tenir compte dans le dispositif de terrain.
- ✓ la méthode de prélèvement envisagée. Le prélèvement par barbotage (concentration dans un solvant) a montré d'excellents rendements de capture pour les dioxines/furanes et les polychlorodiphényles, en comparaison aux adsorbants de types XAD-2 et PUF (mousse de polyuréthane). Il a été prouvé que l'isooctane présente à 0 °C une meilleure efficacité de piégeage que l'heptane et l'hexane.[30]

Le dispositif proposé possède donc un prélèvement de l'effluent gazeux par barbotage dans un solvant. Ce solvant de prélèvement est ensuite mis successivement en contact avec différents adsorbants comme représenté sur la **Figure V-13**.

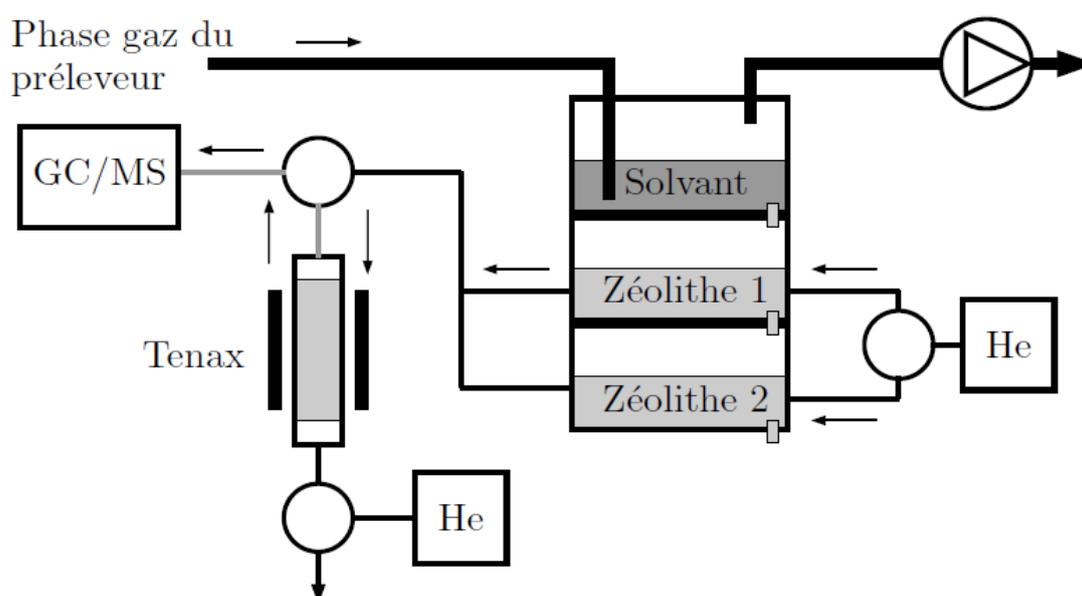


Figure V-13 : Dispositif de mesure proposé pour l'adsorption en phase liquide[1]

Ce dispositif permet les fonctions suivantes :

- ✓ barbotage dans un solvant (isooctane) avec dissolution des dioxines (durée maximale de 24 à 48 heures),
- ✓ passage du solvant du barboteur dans la première cartouche de zéolithe notée zéolithe 1,
- ✓ adsorption par la zéolithe 1 (durée maximale de 3 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en se basant sur les expériences d'adsorption au laboratoire),
- ✓ passage du solvant de la première cartouche de zéolithe dans la seconde notée zéolithe 2,
- ✓ adsorption par la zéolithe 2 (durée maximale de 3 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en se basant sur les expériences d'adsorption au laboratoire),
- ✓ évacuation du solvant de la seconde cartouche,
- ✓ première désorption de la cartouche zéolithe 1 vers le piège Tenax refroidi,
- ✓ désorption « flash » du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC),
- ✓ première désorption de la cartouche zéolithe 2 vers le piège Tenax refroidi,
- ✓ désorption « flash » du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).

5) Conclusions

Les tests d'adsorption de dioxines/furanes en phase liquide ont permis d'étoffer les résultats obtenus lors de l'adsorption de polychlorobenzènes en phase gaz. Les résultats obtenus montrent des capacités d'adsorption plus faibles en phase liquide (entre 10 et 100 mg/g de matériaux adsorbant en moyenne) qu'en phase gaz (environ 200-300 mg/g de matériaux adsorbant en moyenne, pouvant atteindre 1700 mg/g dans le cas du MOF **MIL-101(Cr)**). Les résultats sont néanmoins difficilement comparables en raison du mode d'adsorption et des conditions expérimentales peu similaires.

Les résultats des campagnes réalisées sur terrain sont à interpréter avec prudence en raison des conditions dans lesquelles se sont déroulés les tests. En effet, il faut garder à l'esprit que les quantités de dioxines/furanes émises en sortie d'usine d'incinération de

déchets varient en fonction de la nature des déchets incinérés. De ce fait, les résultats obtenus ne sont pas comparables d'un jour à l'autre. Seuls les résultats obtenus pour les cartouches placées en parallèle sur le même jour permettent de dégager des tendances. De plus, tenant compte des incertitudes sur les mesures de chaque congénère communiquées par le groupe CARSO, les différences des quantités adsorbées ne sont pas significatives. Ainsi, les propriétés d'adsorption des différents adsorbants peuvent seulement être évaluées par l'analyse des résultats liés au perçage des cartouches de garde. Seule cette étude permet d'obtenir des informations sur la spécificité des matériaux vis-à-vis des congénères. Il peut être envisagé, à l'avenir, de se placer dans des conditions systématiques de perçage en diminuant, par exemple, les quantités d'adsorbant dans les cartouches d'étude. Ces tests ont néanmoins permis de dégager certaines tendances et de confirmer une partie des résultats obtenus en laboratoire. En effet, les résultats montrent que l'utilisation de différents adsorbants zéolithiques est à privilégier pour permettre une adsorption sélective des dioxines/furanes. L'intérêt de l'utilisation du MOF **MIL-101(Cr)** a également été mis en évidence par l'absence de perçage lors de son utilisation. Ceci semble donc confirmer les résultats obtenus en adsorption de polychlorobenzènes montrant une efficacité sans précédent, le rendant ainsi très prometteur pour l'application visée.

Les deux dispositifs de terrain proposés (phase gaz et phase liquide) sont envisageables, avec toutefois une préférence pour l'adsorption en phase gaz dans notre cas (avis non partagé par les partenaires des laboratoires MADIREL et LISA de l'Université d'Aix-Marseille). De notre point de vue, le dispositif proposé pour l'adsorption en phase liquide semble plus complexe et plus lourd pour une application de terrain. Celui-ci serait également moins autonome qu'un dispositif en phase gaz en raison de la présence du solvant qui peut, par ailleurs, engendrer des recombinaisons chimiques *in situ* des dioxines/furanes, poser des problèmes en termes de sécurité ou sembler moins cohérent avec l'esprit « d'écologie et de dépollution » du projet.

6) Références bibliographiques

- [1] M. Ben Abda, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2016.
- [2] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123 (9), p. 2058-2059, 2001.
- [3] R. T. Yang, R. Q. Long, J. Padin, A. Takahashi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, p. 2726-2731, 1999.
- [4] H. Xi, Z. Li, H. Zhang, X. Li, X. Hu, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, p. 41-45, 2003.
- [5] H. J. Fell, M. Tuczec, *Chemosphere*, vol. 37 (9-12), p. 2327-2334, 1998.
- [6] P. Le Cloirec, A. Laplanche, *Tech. L'ingénieur*, n° G1820, p. 13, 2006.
- [7] P. Neumann, K. G. Schimdt, *Organohalogen Compd.*, vol. 40, p. 543-546, 1999.
- [8] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, et D. Lenoir, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 10, n° 1, p. 247-256, 2004.
- [9] Y. Guan, Y. Liu, W. Wu, K. Sun, Y. Li, P. Ying, Z. Feng, C. Li, *Langmuir*, vol. 21, p. 3877-3880, 2005.
- [10] S. Leichsenring, D. Lenoir, H. G. May, K.-W. Schramm, A. Kettrup, *Chemosphere*, vol. 32 (9), p. 1763-1770, 1996.
- [11] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, et A. Janulyte, *Adsorption*, vol. 17, n° 4, p. 747-758, 2011.
- [12] M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 177, p. 25-31, 2013.
- [13] R. Jager, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 247-256, 2004.
- [14] C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, p. 766-778, 1974.
- [15] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, *Appl. Geochem.*, vol. 22, p. 249-275, 2007.
- [16] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, vol. 10, p. 546-552, 1990.
- [17] M. Mercury, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2010.
- [18] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, p. 149-156, 2006.
- [19] I. Kabalan, B. Lebeau, H. Nouali, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Koubaissy, J.-P. Bellat, T. J. Daou, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120 (5), p. 2688-2697, 2016.
- [20] A. Astafan, M. A. Bengahem, Y. Pouilloux, J. Patarin, N. Bats, C. Bouchy, T. J. Daou, L. Pinard, *J. Catal.*, vol. 336, p. 1-10, 2016.
- [21] CEN, European Committee for Standardization, <http://www.cen.eu/>.
- [22] K. Everaert, J. Baeyens, J. Degreè, *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 52, p. 1378-1388, 2008.
- [23] Cleanair Europe, France, <http://www.cleanaireurope.com/en>, .
- [24] U.S. Environmental Protection Agency ; Method 5 - Particulate Matter (PM).
- [25] European Committee for Standardization. Standard EN 13284-2: Stationary source emissions, Determination of low range mass concentration of dust, Part 2: Automated measuring systems, 2004.
- [26] Organisation internationale de normalisation, ISO 9096:2003, Émissions de sources fixes, Détermination manuelle de la concentration en masse de poussières.
- [27] M. Ben Abda, O. Schaf, Y. Zerega, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 217, p. 178-183, 2015.

- [28] W. B. Crummett, R. H. Stehl, *Environ. Health Perspect.*, vol. 5, p. 17-25, 1973.
- [29] L. H. Keith, M. Walker, *Handb. Air Toxics Sampl. Anal. Prop. CRC Press*, 1995.
- [30] E. Fiani, R. Perret, C. Ferrieres, Is the SRM for PCDD/F appropriate for PCB measurements ?, Conférence Internationale sur les mesures de polluants à l'émission, Paris, France, p. 376-379, 2006.

Conclusions générales et Perspectives

Conclusions générales et Perspectives

Force est de constater que les taux de dioxines et furanes à l'émission de sources fixes, en général, et des incinérateurs plus particulièrement, ont considérablement diminué depuis plusieurs années. Cette diminution est non seulement due à la réglementation de plus en plus stricte mais également aux progrès technologiques permettant de réduire fortement la formation de ces composés lors des procédés de combustion. Malgré cette tendance, la nécessité d'évaluer finement les teneurs de ces polluants émis perdure. Dans cette optique, ces travaux de thèse ont visé à l'élaboration de matériaux adsorbants de types zéolithe et MOF et à l'étude de leurs propriétés d'adsorption des dioxines/furanes et polychlorobenzènes. Ce travail trouve sa place dans un projet plus vaste issu du programme CORTEA de l'ADEME dont l'objectif final est la mesure *in situ* et en continu de traces de dioxines/furanes émis par des sources fixes. Les sources demandant plus particulièrement un suivi en ligne sont les unités d'incinération de déchets ultimes (ménagers, hospitaliers, industriels, ...). En effet, la composition de ces déchets incinérés est méconnue et variable. Par conséquent, les émissions de polluants fluctuent fréquemment dans le temps. Ce programme de recherche vise donc à obtenir une meilleure connaissance en temps réel des émissions atmosphériques de dioxines/furanes/polychlorobenzènes. Ainsi, à cette fin, des adsorbants microporeux (zéolithes et MOFs) sous forme de poudre mise en forme ou non (suivant la possibilité) ont été conçus et évalués en adsorption de composés organiques chlorés (polychlorobenzènes et dioxines/furanes).

Dans un premiers temps, une sélection des matériaux adsorbants les plus pertinents a été nécessaire. Dans le cas des zéolithes, cette sélection s'est appuyée sur les résultats précédant cette thèse.[1, 2] Ceux-ci avaient permis de mettre en évidence trois types structuraux intéressants, à savoir, les types **FAU**, **EMT** et ***BEA** sur lesquels les études de cette thèse se sont focalisées. Pour les matériaux de type MOF, une étude bibliographique a été réalisée dans le but de déterminer les matériaux présentant les caractéristiques adaptées à l'application visée. En effet, il est nécessaire que les adsorbants présentent une stabilité thermique et face à l'eau suffisante pour leur mise en contact avec des fumées d'incinération, une taille de pores adaptée aux molécules à adsorber et des propriétés texturales intéressantes (volumes poreux élevés). Ainsi, les MOFs suivants ont été sélectionnés au cours de cette thèse : **CPO-27(Ni)**, **MIL-101(Cr)**, **UiO-66(Zr)**, **UiO-67(Zr)**, **UiO-67(Zr)_bpydc** et **ZIF-8(Zn)**.

Les travaux antérieurs à cette thèse ont mis en évidence la nécessité de la mise en forme de ces matériaux adsorbants (billes) dans le but d'éviter tout colmatage ou pertes de charges trop importantes au sein des cartouches prévues dans le dispositif de terrain envisagé.[2] Ainsi, le deuxième axe de recherche a consisté à l'élaboration de billes des matériaux adsorbants. En raison des quantités disponibles trop faibles de certains de ces matériaux à l'issue de leur synthèse au laboratoire (cas des MOFs étudiés en particulier qui ne sont pas commercialisés pour la plupart), la mise en forme a été réalisée avec les zéolithes de types **FAU** et ***BEA** commercialisées. Les billes zéolithiques ont été conçues grâce à l'utilisation d'un mélangeur/malaxeur. La vitesse de rotation du rotor et la durée de mélange ont été optimisées afin d'obtenir des billes d'une taille souhaitée ($0,25 < \varnothing_{\text{billes}} < 0,4$ mm, avec \varnothing correspondant au diamètre des billes) et définie, possédant de bonnes propriétés mécaniques et d'adsorption. Ainsi, il a fallu définir la quantité et la nature du liant à introduire pour assurer une tenue mécanique correcte tout en affectant le moins possible les propriétés d'adsorption. En ce qui concerne la quantité de liant, le meilleur compromis réside dans l'introduction de 5 % en masse dans les billes. Par ailleurs, une étude sur la nature du liant introduit (quatre types testés : deux organiques (carboxyméthylcellulose et méthylcellulose) et deux inorganiques (métasilicate de sodium et Ludox)) a révélée que l'utilisation du liant inorganique métasilicate de sodium constituait la meilleure option pour une raison de stabilité thermique.

Les différents matériaux adsorbants (zéolithes et MOFs) mis en forme ou non ont par la suite été testés pour évaluer leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis des polychlorobenzènes en phase gaz. Ces derniers étant moins toxiques que les dioxines/furanes mais également présents dans les fumées d'incinération, ont ainsi été utilisés en tant que molécules de substitution des dioxines/furanes. Une partie des adsorbants a été testée pour l'adsorption de dioxines/furanes en laboratoire en phase liquide puis en phase gaz sur terrain grâce à des campagnes de prélèvement sur site d'incinération de déchets.

L'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz a permis de dégager des tendances et de mettre en évidence des matériaux adsorbants présentant des caractéristiques intéressantes. Ainsi, l'influence du type structural zéolithique montre que la capacité d'adsorption la plus importante est obtenue avec la zéolithe NaX (**FAU**), ce qui est cohérent avec les résultats précédemment obtenus en phase liquide. En effet, l'adsorption de dioxines/furanes en phase liquide avait révélé que la zéolithe de type structural **FAU** présentait les meilleurs cinétique et capacité d'adsorption et en particulier la zéolithe NaX (plus faible rapport molaire Si/Al). Les résultats avaient montré que plus la quantité de cations de compensation était importante (étude réalisée avec le cation

Na⁺), plus les cinétique et capacité d'adsorption de la 2,3-DCDD l'étaient également en raison de la création d'interactions entre les cations et les électrons π des parties benzéniques des dioxines.[3]

Par ailleurs, contrairement à ce qui était attendu suite aux résultats de thèse de M. Mercury[1], les nanocristaux de zéolithe de type **EMT** présentent une capacité d'adsorption plus faible que la zéolithe NaX (**FAU**) de mêmes rapports molaires Si/Al (1,1-1,2). Ceci serait dû à la présence de défauts (diminution du volume microporeux : 0,17 au lieu de 0,33 cm³/g) dans le cas des nanocristaux de zéolithe de type **EMT**.

Dans le but de valider ou non la tendance dégagée lors de l'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD dans la zéolithe de type **FAU** en fonction de la teneur en cation sodium, l'influence de cette teneur sur l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz dans la zéolithe de type structural ***BEA** a été étudiée. Il semblerait que l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène soit réalisée en « bouche » de pore et non au sein de la porosité pour ce type structural zéolithique. Une étude supplémentaire mettant en jeu l'influence de la taille des cristaux (de 200 nm à 1 μ m) sur les cinétiques d'adsorption a également été réalisée. Les résultats ont montré aucune influence de ces deux paramètres sur les capacités d'adsorption. Il semblerait qu'en phase gaz, celles-ci soient gouvernées en partie par les caractéristiques texturales (volumes microporeux), identiques pour chacun des échantillons de cette étude. Les cinétiques d'adsorption sont quant à elles légèrement plus lentes dans le cas des cristaux les plus petits en raison de leur agglomération lors des tests d'adsorption.

La même étude réalisée en phase liquide avec la 2,3-DCDD semble quant à elle confirmer la tendance dégagée concernant l'influence de la quantité de cations sodium sur les propriétés d'adsorption.

Les quantités adsorbées en phase liquide sont largement plus faibles que celles adsorbées en phase gaz. Dans ce dernier cas, les adsorptions sont réalisées jusqu'à saturation alors qu'en phase liquide, de faibles concentrations en dioxines (1-2 mmol/L dans l'isooctane) sont utilisées et ne permettent pas toujours d'atteindre la saturation des matériaux.

L'étude de l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en phase gaz sur différents échantillons de billes de l'adsorbant zéolithique de type **FAU** a pu mettre en évidence les influences de la présence du liant et de la mise en forme. Il s'avère que la présence du liant bouche une partie de la porosité. L'introduction de 5 % en masse de liant ne conduit toutefois qu'à une légère diminution (10 %) des capacités d'adsorption de 1,2-dichlorobenzène à saturation. Par ailleurs, la mise en forme (billes) permet des cinétiques d'adsorption plus rapides que pour la poudre zéolithique (quelles que soient la taille des billes et la nature du liant présent). Cette cinétique

plus rapide serait due à un rapprochement des pores les uns par rapport aux autres créant une diffusion plus rapide des molécules à adsorber.

En ce qui concerne l'étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques, le MOF **MIL-101(Cr)** démontre des résultats prometteurs qui semblent se confirmer au vu des tests réalisés sur site d'incinération. Ce matériau, présentant des caractéristiques particulières (volume microporeux et surface spécifique très importants), montre des capacités d'adsorption de 1,2-dichlorobenzène (en modes dynamique et statique) et de 1,2,4-trichlorobenzène (en mode statique uniquement) tout aussi intéressantes. Ainsi, par comparaison avec la zéolithe de type **FAU**, adsorbant zéolithique présentant les meilleures propriétés d'adsorption, le MOF **MIL-101(Cr)** présente une capacité et une cinétique d'adsorption cinq et trois fois plus importantes, respectivement. Ce matériau semble donc attrayant pour l'application visée.

L'utilisation de zéolithe de type **FAU** et de MOF de type **MIL-101(Cr)** en tant qu'adsorbants permet une adsorption sélective des composés chlorés (1,2-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène). La co-adsorption 1,2-dichlorobenzène/1,2,4-trichlorobenzène est favorable au composé di-chloré pour les deux matériaux (**FAU** et **MIL-101(Cr)**) avec une sélectivité plus importante dans le cas du matériau zéolithique.

Malheureusement, en présence de molécules d'eau, la zéolithe de type **FAU** n'est pas adaptée pour l'application visée puisqu'une co-adsorption eau/espèces chlorées se produit. Ceci n'est pas le cas pour l'adsorbant de type **MIL-101(Cr)** pour lequel l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène est privilégiée en présence d'eau.

Les perspectives qui découlent de ces travaux de thèse sont nombreuses. Des interrogations persistent quant à la sélectivité de certains matériaux vis-à-vis de différents congénères de dioxines/furanes ou en présence de vapeur d'eau. Des tests supplémentaires, désormais possibles avec un nouvel équipement disponible au laboratoire, seraient utiles pour tenter d'y répondre et ainsi affiner les résultats actuels. Ceci permettrait principalement de mimer au mieux les conditions réelles en sortie de cheminées d'incinération de déchets. En outre, une étude par simulation (Monte Carlo dans l'espace Grand Canonique) de l'adsorption du 1,2- et du 1,3-dichlorobenzène réalisée au sein de l'IS2M est en cours. Les tests supplémentaires permettraient donc de compléter les résultats expérimentaux et ainsi établir à terme une comparaison simulation/expérience.

La mise en forme des zéolithes pourrait être optimisée grâce à l'utilisation d'un liant (de type argile par exemple) pouvant être transformé par traitements en zéolithe permettant ainsi une adsorption dans la totalité de l'objet mis en forme.

Bien que l'élaboration de billes de matériaux de type MOF soit difficile à mettre en œuvre, une étude sur le sujet serait intéressante. Pour cela, une technique de mise en forme durant la synthèse du matériau ou post-synthèse peut être envisagée.

Il serait également intéressant de compléter les études de stabilité des matériaux de type MOF. En effet, ces adsorbants certes attractifs pour l'application visée, présentent l'inconvénient d'être, pour certains, peu stables en présence d'eau ou en milieu acide. Compte-tenu d'une littérature assez controversée sur ce sujet, il serait souhaitable de s'assurer de leur stabilité par des études complémentaires avant leur utilisation dans le futur dispositif de terrain.

Les analyses TD-GC-MS pourraient être menées de façon quantitative dans le but d'apporter plus de précisions quant à la co-adsorption des composés chlorés. Dans ce cas, il faut s'affranchir de la saturation du signal chromatographique correspondant à la désorption des composés chlorés. Pour cela, l'introduction d'une quantité d'adsorbant plus faible ou la dilution de ce dernier dans de la silice peut représenter des solutions adéquates.

Par ailleurs, des incertitudes demeurent toujours sur la conception du dispositif de terrain pour la mesure en ligne des dioxines/furanes à l'émission de sources fixes. Les deux concepts proposés (phase gaz et phase liquide) sont possibles et envisageables mais des études supplémentaires semblent incontournables pour sélectionner et valider le meilleur. A ce jour, le concept d'adsorption en phase gaz nous semble le plus efficace et le plus simple à envisager pour l'adsorption spécifique des dioxines/furanes. Il convient tout de même d'effectuer une étude technique de faisabilité plus approfondie, pour l'éventuelle industrialisation d'un tel dispositif.

[1] M. Mercury, Thèse soutenue à l'Université d'Aix Marseille, 2010

[2] L. Bonvalot, Thèse soutenue à l'Université d'Aix-Marseille, 2013

[3] M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 177, p. 25-31, 2013

Annexe 1

Techniques de caractérisation

Sommaire

1) Structure des matériaux	1
1.1) Diffraction de Rayons X (DRX).....	1
1.1.1) Principe de la technique	1
1.1.2) Equipement et préparation des échantillons.....	2
1.2) Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.....	3
1.2.1) Principe de la technique	3
1.2.2) Equipement et préparation des échantillons.....	5
2) Composition chimique des matériaux	6
2.1) Spectrométrie de Fluorescence X.....	6
2.1.1) Principe de la technique	6
2.1.2) Equipement et préparation des échantillons.....	7
2.2) Analyses thermiques.....	7
2.2.1) Principe de la technique	7
2.2.2) Equipement et préparation des échantillons.....	8
3) Propriétés texturales des matériaux : manométrie d'adsorption / désorption du diazote	9
3.1) Principe de la technique	9
3.3.1) Détermination de la surface spécifique	9
3.3.2) Détermination du volume microporeux	11
3.2) Equipement et préparation des échantillons	12
4) Morphologie des cristaux et agglomérats.....	12
4.1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	12
4.1.1) Principe de la technique	12
4.1.2) Equipement et préparation des échantillons.....	13
4.2) Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	13
4.2.1) Principe de la technique	13
4.2.2) Equipement et préparation des échantillons.....	13
5) Résistance mécanique des matériaux mis en forme : tests de compression	14
5.1) Principe de la technique	14
5.2) Equipement et préparation des échantillons	14
6) Capacité d'adsorption de polychlorobenzènes par les matériaux.....	15
6.1) Thermogravimétrie d'adsorption de polychlorobenzènes en mode dynamique	15
6.1.1) Principe de la technique	15
6.1.2) Equipement et préparation des échantillons.....	16

6.2)	Adsorption de polychlorobenzènes en mode statique.....	18
6.2.1)	Principe de la technique	18
6.2.2)	Equipement et préparation des échantillons.....	19
6.3)	Vérification de l'adsorption de polychlorobenzènes au sein des matériaux.....	19
6.3.1)	Principe de la technique TD-GC-MS.....	20
6.3.2)	Equipement et préparation des échantillons.....	22
7)	Références bibliographiques	24

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques d'analyses ont été employées dans le but de caractériser et ainsi connaître au mieux les différents matériaux utilisés au cours de cette thèse. Une description succincte du principe de chacune de ces techniques et de l'équipement utilisé est présente ci-après.

1) Structure des matériaux

1.1) Diffraction de Rayons X (DRX)

1.1.1) Principe de la technique

La DRX a été largement utilisée au cours de ce travail pour déterminer et quantifier, dans certains cas, les phases cristallisées constituant les matériaux adsorbants.[1] Le diffractogramme obtenu lors de ces analyses peut également nous révéler d'autres informations telles que les paramètres de maille, le système cristallin et le groupe d'espace ainsi que la taille des cristallites. Le phénomène mis en jeu repose sur la diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X envoyés sur la matière réagissent avec cette dernière si celle-ci est organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome comme représenté sur la **Figure A1-1**.

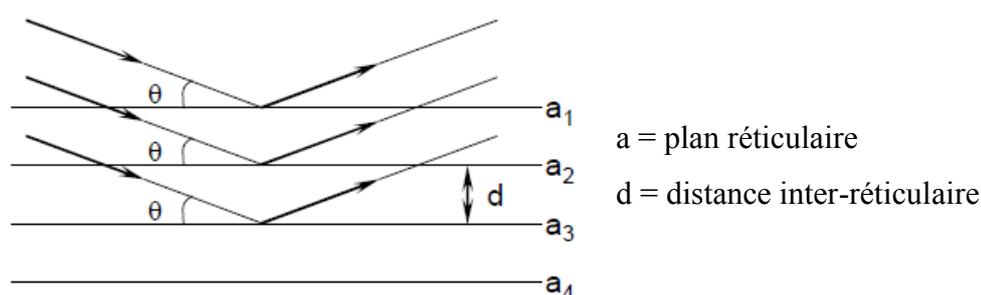


Figure A1-1 : Principe de la loi de Bragg

La matière organisée, appelée corps cristallin, peut être considérée comme un assemblage de plans réticulaires séparés par une distance dite inter-réticulaire (d_{hkl}).

Lorsque les rayons X irradient le matériau cristallin, ceux-ci sont réfléchis par les familles de plans indexés selon les indices de Miller (h k l). La distance inter-réticulaire

associée à une famille de plan, est corrélée à l'angle de diffraction (θ) suivant la relation de Bragg donnée par l'Equation A1-1.

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Equation A1-1}$$

Avec : λ , la longueur d'onde du rayonnement diffracté (en nm),
 n , l'ordre de diffraction,
 d , la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant (en nm),
 θ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg).

1.1.2) Equipement et préparation des échantillons

La DRX a été réalisée sur la totalité des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Suivant le type de matériau employé (zéolithes ou MOFs), l'équipement utilisé est différent. Dans le cas des zéolithes, les analyses ont été réalisées en réflexion alors que dans le cas des MOFs, les analyses ont été réalisées en transmission. Dans le cas particulier de la zéolithe bêta, la quantification des polymorphes A et B a été réalisée grâce aux abaques de Treacy *et al.* et aux diffractogrammes simulés de mélanges de polymorphes A et B (de 0 à 100 % de chaque polymorphe avec des pas de 10 % pour chaque diffractogramme).[2, 3] Plus de détails sont disponibles dans la publication correspondant à l'adsorption du 1,2-dichlorobenzène et de dioxines/furanes au sein de ce type structural incluse dans le **chapitre IV**.

- Cas des zéolithes : DRX en réflexion

Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les échantillons zéolithiques ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical®, modèle X'Pert Pro MDP muni d'un passeur d'échantillons. Ce diffractomètre permet de travailler en réflexion selon le montage Bragg-Brentano. La géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) utilise un faisceau divergent et impose une symétrie entre la source de rayons X et le détecteur par rapport à la surface de l'échantillon. Les rayons X, émis à l'aide d'un tube équipé d'une anticathode en cuivre (45 kV, 40 mA), permettent de travailler avec la raie K_{α} moyenne ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, rapport $K_{\alpha 2}/ K_{\alpha 1} = 0,5$).

Les mesures sont enregistrées pour un domaine angulaire de 3 à 50 ° en 2θ , avec un pas de mesure de 0,02 ° en 2θ . Elles sont réalisées sur les poudres des zéolithes compactées en pastille placées dans un porte-échantillon prévu à cet effet.

Le logiciel X'Pert HighScore a ensuite été utilisé pour interpréter les différents diffractogrammes et réaliser l'identification des différentes phases cristallines par

comparaison des diffractogrammes obtenus avec ceux de la base de données PDF4+ d'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

- **Cas des MOFs** : DRX en transmission

Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les matériaux de type MOFs ont été enregistrés sur un diffractomètre de rayons X STADI-P de STOE®.

Ce diffractomètre permet de travailler en transmission suivant la méthode de Debye-Scherrer.[4] Le dispositif se compose d'une source monochromatique de rayonnement obtenu grâce à la présence d'un monochromateur avant (cristal de germanium) permettant la sélection de la seule longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), d'une fente, d'un collimateur, d'un porte-échantillon et d'un détecteur proportionnel de type linear PSD (position sensitive detector).

L'échantillon (quelques milligrammes) est introduit dans un capillaire très fin ou, entre deux feuilles d'acétate de celluloses dans un support de transmission. Le capillaire ou le support est ensuite placé de manière reproductible au centre d'un cercle virtuel sur lequel se déplace le détecteur. Les mesures sont, comme pour les mesures de DRX en réflexion, enregistrées pour un domaine angulaire de 3 à 50 ° en 2θ , avec un pas de mesure de 0,02 ° en 2θ .

Le logiciel WinXPow a ensuite été utilisé pour interpréter les différents diffractogrammes et réaliser les indexations. Parallèlement, le logiciel X'Pert HighScore a été utilisé pour comparer les diffractogrammes expérimentaux et théoriques, générés au préalable pour ces derniers, et présents dans la base de données interne du laboratoire. Les diffractogrammes théoriques correspondent en réalité aux diffractogrammes simulés à partir des données cristallographiques.

1.2) Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide

1.2.1) Principe de la technique

La technique de spectrométrie RMN repose sur l'étude de l'évolution du moment magnétique d'un noyau lorsqu'il est placé dans un champ magnétique. Elle permet d'avoir accès à l'environnement proche du noyau analysé et plus précisément d'étudier l'influence des atomes voisins grâce à la variation d'énergie entre les états de spins de ce noyau. Seuls les

atomes possédant un nombre de spin non nul et donc un moment magnétique différent de zéro peuvent être étudiés par RMN.[5]

Le principe est basé sur l'application d'un champ magnétique externe B_0 (créé par une bobine supraconductrice) sur le matériau solide à caractériser.

En pratique, l'environnement autour du noyau étudié constitue un écran magnétique par rapport au champ B_0 appliqué. Le champ effectif (B_{eff}) ressenti par le noyau est donc plus faible que B_0 . Il en résulte une fréquence d'onde électromagnétique nécessaire pour effectuer la transition énergétique ν_{eff} légèrement plus faible que ν_0 . L'écart entre ces deux fréquences caractérise le type d'environnement du noyau étudié.

Le spectre RMN est tracé en fonction du déplacement chimique, noté δ , défini par l'Equation A1-2 suivante :

$$\delta = \frac{\nu_{eff} - \nu_{réf}}{\nu_{réf}} \times 10^6 \quad \text{Equation A1-2}$$

Avec : $\nu_{réf}$, la fréquence de résonance d'un produit de référence.

Par ailleurs, chaque noyau est soumis à différents types d'interactions affectant la qualité du spectre RMN. Ces interactions peuvent provenir du caractère du noyau étudié de type dipolaire (cas du ^{29}Si , par exemple) ou quadripolaire (cas de ^{27}Al , par exemple), mais peuvent également être liées à l'existence d'une anisotropie de déplacements chimiques. Cette anisotropie est minimisée lorsque les analyses sont réalisées en RMN du liquide du fait de la présence du mouvement brownien des espèces en solution. Ceci n'est évidemment pas le cas des solides conduisant alors à un élargissement considérable des raies de résonance. Afin de palier à ces problèmes d'élargissement de raies en RMN du solide, la technique de Rotation à l'Angle Magique (technique MAS pour « *Magic Angle Spinning* ») est utilisée. Cette technique consiste à faire tourner rapidement l'échantillon solide autour d'un axe θ incliné d'un angle de $54^\circ 44'$ ($54,7^\circ$) par rapport à la direction de B_0 . Cet angle magique permet d'annuler les termes du premier ordre des fonctions reliés aux interactions précédemment citées.

A cela peut s'ajouter le découplage hétéronucléaire. Il s'agit d'obtenir un spectre par la technique MAS en utilisant en plus le découplage des protons (MAS + DEC). Ceci permet un affinement de la largeur des raies et donc une augmentation de la résolution. Pour cela, une irradiation continue à la fréquence de résonance des spins du proton est nécessaire. Ceci permet l'obtention d'un spectre dont la décomposition du signal peut être quantitative.

La technique de polarisation croisée (CPMAS pour « *Cross Polarization at Magic Angle Spinning* ») a été utilisée dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit des pics présents sur le spectre. Cette technique consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant (typiquement le ^1H) vers un autre noyau peu abondant (le ^{29}Si dans ce travail). Elle permet également d'observer les interactions existantes entre noyaux abondants. Les transferts de polarisation sont mieux réalisés lorsque les noyaux impliqués sont proches, en particulier lorsqu'ils sont liés chimiquement. La modification du temps de transfert, c'est-à-dire du temps de contact entre les deux noyaux, est un paramètre important. Des temps de contact courts permettent d'observer uniquement les sites les plus proches du noyau alors que des temps de contact plus long permettent d'observer des interactions à plus grande échelle. Il est important de noter que, contrairement aux analyses réalisées par MAS + DEC, les analyses menées par CPMAS ne peuvent pas être quantitatives (seulement qualitatives), puisque seules les intensités du signal des noyaux « proches » du noyau donneur sont amplifiées.

1.2.2) Equipement et préparation des échantillons

Les analyses ont été réalisées sur les échantillons de zéolithe Bêta (nano- et microcristaux synthétisés) en silicium (^{29}Si) et en aluminium (^{27}Al). Pour chaque analyse, la poudre est finement broyée puis tassée dans un rotor en oxyde de zirconium de taille définie. Le rotor est ensuite introduit dans la sonde du spectromètre puis mis en rotation à une vitesse définie). Les spectres obtenus sont ensuite traités *via* le logiciel DM Fit.

Les spectres RMN du ^{29}Si MAS + DEC (DEC pour découplage) et ^1H - ^{29}Si CPMAS ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker[®] Avance II 300 ($B_0 = 7,1$ T) alors que les spectres RMN du ^{27}Al ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker[®] Avance II 400 ($B_0 = 9,4$ T).

L'ensemble des conditions expérimentales sont regroupées dans le **Tableau A1-1**.

Tableau A1-1 : Conditions expérimentales des analyses de spectrométrie RMN solide

	²⁹ Si		²⁷ Al
	MAS + DEC	CPMAS	
Référence	TMS*	TMS*	Al(H ₂ O) ₆ ⁵⁺
Taille du rotor (mm)	7	7	4
Fréquence (MHz)	59,61	59,61	104,3
Durée d'impulsion (μs)	1.97	5	0,5
Angle de bascule	π/6	π/2	π/12
Temps de contact (ms)	/	5	/
Temps de recyclage (s)	80	1	0.5
Vitesse de rotation (kHz)	4	4	12
Nombre de scans	777	21 500	1270

* : TétraMéthylSilane Si(CH₃)₄

2) Composition chimique des matériaux

2.1) Spectrométrie de Fluorescence X

2.1.1) Principe de la technique

La spectrométrie de Fluorescence X est une technique analytique utilisée pour l'identification et la quantification des éléments lourds (de l'oxygène à l'uranium) présents dans un échantillon solide (ou liquide). Au cours de cette thèse, ces analyses ont été réalisées seulement sur les échantillons zéolithiques dans le but de déterminer les rapports molaires Si/Al et Na/Al.

Le principe de cette technique de spectrométrie repose sur l'éjection d'électrons des couches profondes (couches électroniques K) des atomes de l'échantillon, provoquée par un faisceau de rayons X.[6] L'atome alors excité retrouve un état stable lorsque les électrons des couches périphériques (L, M, N, ...) viennent combler la lacune créée. L'énergie libérée par ce déplacement électronique correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électron de remplacement et la couche de cœur (on parle ainsi de l'énergie K_α dans le cas où un électron de la couche électronique L redescend combler la lacune laissée sur la couche électronique K). Cette énergie est émise sous forme de photon X caractérisant le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome permettant donc leur identification. Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. L'analyse est théoriquement possible pour les éléments de numéro atomique ≥ 5, mais la détermination des éléments légers, comme le bore,

le carbone, l'azote, et le fluor, est délicate en raison des faibles énergies de fluorescence correspondantes. L'analyse est donc semi-quantitative pour ces éléments.

2.1.2) Equipement et préparation des échantillons

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde, MagiX de Philips[®], équipé d'un tube de puissance 3 kW (anode en rhodium). Les échantillons sont préparés sous forme de pastille de 13 mm de diamètre. 200 mg de l'échantillon sont finement broyés dans un mortier en agate puis mis sous une pression de 4 tonnes pendant 2 minutes grâce à une presse hydraulique.

2.2) Analyses thermiques

2.2.1) Principe de la technique

Des analyses thermiques ont été réalisées sur l'ensemble des matériaux étudiés durant la thèse. Cette technique montre un intérêt particulier dans le cas de l'étude des MOFs qui sont constitués d'une partie organique (ligand) dégradée à des températures plus faibles que la matière inorganique. Les analyses thermiques sont ainsi essentielles pour déterminer, d'une part, la stabilité thermique des matériaux et également pour quantifier la partie organique permettant la détermination de la formule chimique des matériaux.

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sont des analyses complémentaires[7] :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG) met en évidence les variations de masse subies par un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier, par exemple, les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon et renseigne donc sur la composition du matériau analysé.

- L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un corps de référence au cours du chauffage. Elle permet donc d'associer à chaque variation de masse ou transformation physique un flux thermique, soit endothermique ($\Delta T < 0$), soit exothermique ($\Delta T > 0$). Plus en détails, l'ATD consiste à enregistrer la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide), tous deux placés dans la même enceinte et soumis à la même montée ou descente en température. Cette technique permet de mettre en évidence des transformations physiques et chimiques en fonction de la température. En effet, la

décomposition ou l'oxydation de molécules organiques potentiellement présentes dans le produit donnent lieu à une variation enthalpique. Ces variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée, se traduisent par des effets thermiques observables sur le thermogramme obtenu en modifiant la température de l'échantillon par rapport à celle de la référence (ΔT). Si on impose comme convention : ΔT positif pour une réaction exothermique et ΔT négatif pour une réaction endothermique, l'élimination d'eau physisorbée se traduit toujours par un endotherme ($\Delta T < 0$), mais la décomposition oxydante de la matière organique se traduit par un exotherme ($\Delta T > 0$) sous atmosphère d'air ou d'oxygène (combustion). En l'absence de phénomène, ΔT est nulle.

Dans ce travail, les techniques ATG et ATD sont couplées de manière à effectuer les deux types d'analyses simultanément sur le même produit.

2.2.2) Equipement et préparation des échantillons

Un thermoanalyseur TG-ATD de chez Mettler[®] muni d'un passeur d'échantillon est utilisé pour ces caractérisations. La majorité des échantillons sont, au préalable, conditionnés dans une atmosphère à 75,2 % d'humidité relative (contrôlé par une solution saturée de NaCl) à 25 °C[8] pendant une durée définie afin d'avoir le même taux d'hydratation pour tous les échantillons. Les MOFs sont des matériaux pouvant être sensibles à l'humidité. Nous nous sommes aperçus que le simple fait de placer certains échantillons (cas du MOF UiO-67(Zr)_bpydc) dans une atmosphère à 75,2 % d'humidité relative pouvait entraîner une dégradation du matériau. Ainsi, suite à ce constat, les échantillons de type MOF n'ont plus été placés sous atmosphère humide avant les analyses thermiques mais laissés à l'air ambiant. Ce conditionnement sous humidité relative ou non est précisé pour chaque thermogramme présenté en **Annexe 2**.

Au niveau pratique, une masse précise de produit (environ 20 mg) est introduite dans un creuset en alumine. Ce creuset est placé dans un four à proximité d'un creuset de référence. Pour les matériaux de type zéolithe, la montée en température est réalisée sous flux d'air reconstitué entre 30 à 800 °C à raison de 5 °C/min et est suivie d'une descente à 25 °C avec une rampe de 20 °C/min. Concernant les matériaux de type MOF, la programmation de température est de 25 à 800 °C avec une vitesse de 2 °C/min, sous flux d'air reconstitué ou sous flux de diazote, suivie d'une descente à 25 °C. Après le cycle de mesure, un nouvel enregistrement, correspondant à un second cycle appelé « blanc » est réalisé sur le même échantillon en appliquant le même programme de température. L'acquisition de ce « blanc »

permet d'éliminer par soustraction les variations de masse liées aux modifications dues à la poussée d'Archimède ainsi que les dérives thermiques liées à l'évolution de la capacité calorifique de l'échantillon.

3) Propriétés texturales des matériaux : manométrie d'adsorption / désorption du diazote

3.1) Principe de la technique

La manométrie d'adsorption/désorption du diazote est une technique très utilisée au cours de cette thèse dans le but de caractériser la porosité des matériaux. En effet, elle permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux, et en particulier, à leur surface spécifique, leur volume poreux et à leur distribution en tailles des pores.[9–11]

Cette technique analytique consiste à mesurer la quantité de diazote adsorbée par le matériau à la température du diazote liquide (77 K) et ce dans un domaine de pression relative p/p° compris entre 0 et 1, avec p la pression d'équilibre du gaz et p° la pression de vapeur saturante du diazote. Pour cela, du diazote gazeux est introduit dans la cellule sous une pression initiale p_i connue, à une température fixe de 77 K. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption d'une certaine quantité de diazote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre p . La mesure de la différence de pression $p_i - p$ permet de déterminer la quantité de diazote adsorbé par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression (STP)) à la pression d'équilibre. Une isotherme d'adsorption/désorption du diazote, représentant le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standards de température et de pression (cm^3/g ou mmol/g STP) en fonction de la pression relative de diazote (p/p°), est enregistrée.

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la porosité de l'adsorbant lorsque les interactions adsorbat/adsorbant sont dues à des phénomènes physiques. Selon l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), les isothermes sont réparties selon six types principaux. Ces différents types d'isothermes sont présentés en détails dans le **chapitre IV**.

3.3.1) Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique correspond à toute la surface accessible à la molécule de diazote, regroupant ainsi la surface interne conférée par la porosité du matériau et la surface externe. Cette grandeur est reportée par gramme de solide analysé, son unité est donc le m^2/g de solide.

La surface spécifique peut être déterminée au point de l'isotherme correspondant à la formation complète de la monocouche d'adsorption de diazote. Dans le cas des matériaux microporeux, il convient de parler de surface spécifique équivalente puisque le diazote ne sonde pas totalement les pores (en raison de la faible taille des micropores) conduisant à une sous-estimation de la surface spécifique.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (méthode de Brunauer, Emmet et Teller)[12] et peut être calculée par l'Equation A1-3.

$$\frac{p-p^\circ}{V(1-\frac{p}{p^\circ})} = \frac{1}{V_{mono} \times C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{V_{mono} \times C_{BET}} \times \frac{p}{p^\circ} \quad \text{Equation A1-3}$$

Avec : V , le volume du diazote adsorbé à la pression d'équilibre p (en cm^3/g STP),
 V_{mono} , le volume du diazote formant une monocouche de molécules adsorbées en (cm^3/g STP),
 p° , la vapeur saturante du diazote,
 C_{BET} , la constante exprimée par l'Equation A1-4, où E_1 correspond à l'enthalpie d'adsorption de la monocouche sur le solide et E_L l'enthalpie de liquéfaction du gaz.

De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET} .

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right) \quad \text{Equation A1-4}$$

Les hypothèses sur lesquelles est basée la méthode, incluant en particulier la formation d'une monocouche puis de la multicouches d'épaisseur infinie lorsque la pression augmente, ne sont pas strictement vérifiées pour les solides micro- et mésoporeux. Le domaine de validité de l'Equation A1-3 se restreint aux pressions relatives telles que la représentation de $(p/p^\circ)/[V(1-p/p^\circ)]$ en fonction de p/p° est une droite dont la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à $1/V_{mono}$. Généralement, ce domaine est limité entre 0,05 et 0,35 et dans le cas des solides microporeux, ne dépasse pas $p/p^\circ=0,1$. La valeur de V_{mono} peut alors être déduite. La surface spécifique du matériau, généralement appelée S_{BET} , s'exprime alors selon l'Equation A1-5.

$$S_{BET} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_M} = 4,35 \times V_{mono} \quad \text{Equation A1-5}$$

Avec : S_{BET} , la surface spécifique du matériau (en m^2/g),
 n , le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à V_{mono}/V_{STP} (avec V_{STP} qui vaut $22,4$ L/mol),
 N , le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}),
 σ , la surface occupée par une molécule de diazote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

3.3.2) Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux du matériau analysé correspond au volume du diazote liquide associé au volume de diazote gazeux adsorbé à saturation, c'est-à-dire, pour des pressions situées sur le plateau de l'isotherme de type I, lorsque la totalité des micropores sont remplis. Ce volume microporeux peut être exprimé par l'**Equation A1-6**.

$$V_{\text{microporeux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} Q_{\text{saturation}}}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \cdot 10^{-3} Q_{\text{saturation}} \quad \text{Equation A1-6}$$

Avec : $V_{\text{microporeux}}$, le volume du diazote adsorbé dans les pores à $p/p^\circ = 0,17-0,18$,
 $Q_{\text{saturation}}$, le volume de diazote adsorbé à saturation (à $p/p^\circ = 0,99$),
 ρ_{gaz} , la densité du diazote à l'état gazeux (qui est le rapport de M_{N_2} qui vaut 28 g/mol et du volume molaire des gaz parfaits qui vaut 22,4 L/mol),
 ρ_{liquide} , la masse volumique du diazote à l'état liquide qui vaut 808 g/L.

Pour des isothermes présentant un plateau bien défini (isothermes de type I parfaites, pas de condensation), le volume microporeux correspond au volume total (mesuré à p/p° proche de 1) du diazote adsorbé au sein du matériau. En revanche, lorsque les isothermes reflètent la présence de mésopores ou de surface externe, une autre méthode permettant de séparer le volume microporeux du volume poreux total doit être utilisée : la méthode t -plot. Cette méthode consiste à représenter le volume du diazote adsorbé en fonction de l'épaisseur de la multicouche (nommée t). Cette épaisseur est calculée à partir d'une isotherme de référence obtenue sur un matériau non poreux. La méthode t -plot est valable dans le domaine de pressions où les micropores sont totalement remplis et où il n'y a pas de condensation dans les mésopores.

L'**Equation A1-7** représente le modèle.

$$A \ p/p^\circ \text{ donné, } V = V_{\text{microporeux, saturation}} + k S_{\text{ext}} t \quad \text{Equation A1-7}$$

Avec : $V_{\text{microporeux, saturation}}$, le volume du diazote adsorbé remplissant la totalité des micropores,
 S_{ext} , la surface correspondant à tout ce qui n'est pas des micropores, à savoir les mésopores, les macropores et la surface externe,
 t , l'épaisseur de la couche de molécule de diazote adsorbée à p/p° ($t_{\text{mono}} = 0,354 \text{ nm}$).

3.2) Equipement et préparation des échantillons

Les isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K ont été réalisées grâce à un appareil ASAP 2420 de Micromeritics®, pouvant travailler dans une large gamme de pressions relatives p/p° (10^{-7} à 1). Les échantillons sont préalablement activés pendant 1 heure à 90 °C, puis 15 heures à 150 °C ou 300 °C, selon les échantillons zéolithiques, sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar). Une température de 150 °C ne permet pas d'activer totalement les zéolithes. Cette température a toutefois été choisie pour certains échantillons de sorte à ne pas dégrader le liant organique (CMC) présent dans les matériaux mis en forme (billes) avec ce liant et d'autres matériaux utilisés en comparaison.

Les MOFs ont quant à eux été activés, pour la plupart, pendant 1 heure à 90 °C, puis 12 heures à 200 °C.

Le logiciel MicroActive a ensuite été utilisé pour traiter les isothermes d'adsorption/désorption du diazote et réaliser le traitement de ces derniers.

4) Morphologie des cristaux et agglomérats

La morphologie des cristaux et/ou des agglomérats obtenus peut être observée par microscopie électronique. Cette technique est basée sur des interactions électrons-matières permettant d'obtenir une image en haute résolution de l'échantillon.

Deux types de microscopie ont été utilisés : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission.

4.1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

4.1.1) Principe de la technique

Cette technique permet d'obtenir des informations directes sur la morphologie (forme, taille) des cristaux/agglomérats et leur rugosité de surface éventuelle.[13] Plus précisément, elle consiste à balayer, ligne par ligne, la surface des particules par un faisceau incident d'électrons de haute énergie, entraînant ainsi l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces derniers sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec celui de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de ce dernier. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

Toutefois, le flux très important d'électrons incidents nécessite que la surface de l'échantillon soit conductrice afin d'éliminer une grande partie de ces électrons par l'intermédiaire du porte-échantillons. Lorsque les échantillons à analyser ne sont pas conducteurs, ce qui est le cas des matériaux utilisés au cours de cette thèse, la surface des cristaux est rendue conductrice grâce au dépôt d'une fine couche d'or par un procédé de métallisation.

4.1.2) Equipement et préparation des échantillons

Les clichés de MEB ont été obtenus au moyen d'un microscope XL30 FEG de Philips®. Pour cela, une très petite quantité de poudre est déposée sur un film adhésif carbonée, elle-même déposée sur un support en aluminium. Cette préparation est ensuite métallisée sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche d'or d'une épaisseur d'environ 10 nm. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est inférieure à 3.10^{-6} mbar et la tension d'accélération des électrons est de 7 kV.

4.2) Microscopie Electronique en Transmission (MET)

4.2.1) Principe de la technique

La microscopie électronique en transmission permet d'observer la morphologie (taille et forme des particule) déposés sur une grille.[14] Contrairement à la microscopie électronique à balayage, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images. En effet, lorsque les électrons sont directement transmis ou faiblement déviés (atomes légers), l'image apparaît claire, tandis que les électrons fortement déviés par des atomes lourds tels que le silicium sont éliminés et provoquent une image sombre.

Cette technique a été utilisée au cours de la thèse pour déterminer de façon précise la taille des nanocristaux zéolithiques (de type EMT en particulier).

4.2.2) Equipement et préparation des échantillons

Le microscope électronique en transmission utilisé est un microscope CM 200 de Philips® caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV et une résolution de 0,3 nm.

5) Résistance mécanique des matériaux mis en forme : tests de compression

5.1) Principe de la technique

La tenue mécanique des billes de zéolithes (cf. **chapitre III** dédié à l'élaboration de billes zéolithiques) est évaluée par la réalisation de tests de compression en mode uni-axial. Le principe réside sur la mesure de la force nécessaire pour arriver à la rupture de l'objet.

Les tests sont réalisés uniquement sur un lit monocouche de billes de la taille suivante : $1 < \varnothing_{\text{billes}} < 2$ mm, les billes de petite tailles étant trop fragiles. Ce lit monocouche est associé à une pastille pour laquelle la contrainte de compression à la rupture (N/mm² ou MPa) est évaluée grâce à l'**Equation A1-8** (pour des tests de compression uni-axiale) :

$$\frac{4 \times F}{\pi \times d^2} \quad \text{Equation A1-8}$$

Avec : F , force de compression appliquée par le piston (en N),
 d , le diamètre de la pastille constituée du lit monocouche de billes (en mm).

5.2) Equipement et préparation des échantillons

L'équipement utilisé est un Dynamomètre INSTRON 4505 Zwick[®]. Ce dynamomètre va permettre la mesure de la force maximale pour arriver à la rupture des billes (F). Il est équipé de deux plateformes parallèles placées face à face comme représentées sur la **Figure A1-2** (à gauche). Les billes utilisées étant de faible diamètre, les tests mécaniques ne peuvent être réalisés sur une seule bille. Ainsi, nous avons dû trouver une alternative pour pouvoir effectuer les mesures de compression. Pour cela, un montage pouvant contenir les billes sous forme de lit monocouche a été imaginé et dessiné par nos soins. Ce montage en inox a ensuite été réalisé (cf. **Figure A1-2** (à droite)).

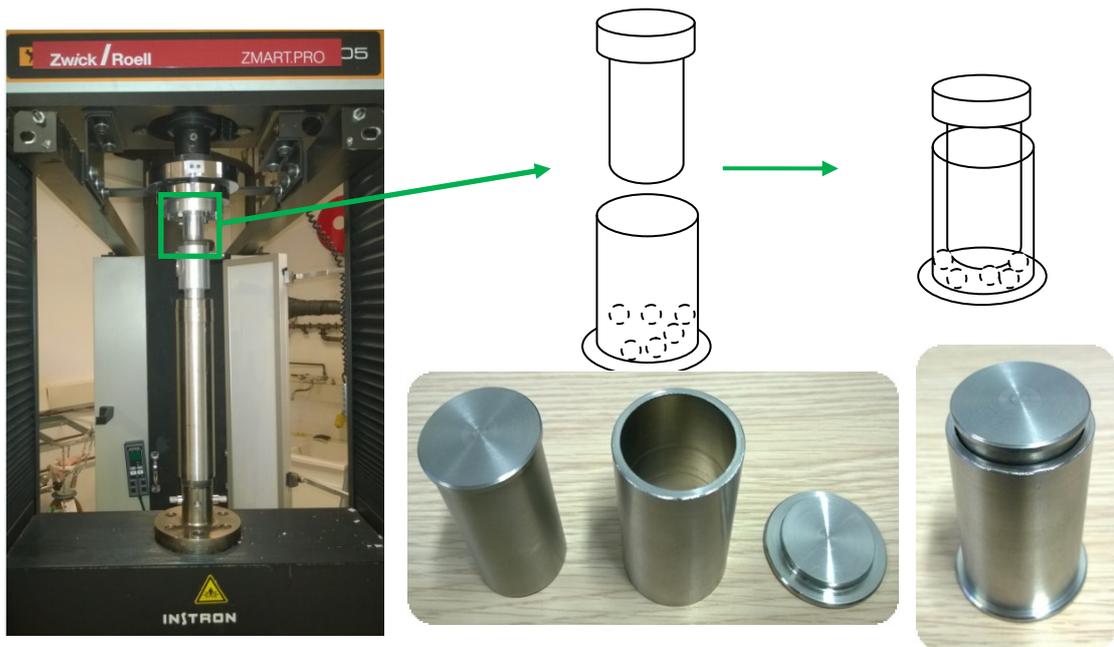


Figure A1-2 : Dynamomètre INSTRON 4505 Zwick® (à gauche) avec le montage en inox (à droite) constitué d'un réservoir dans lequel sont introduites les billes sous forme de lit monocouche. Un piston adapté au réservoir est placé délicatement sur les billes. Ce montage est ensuite placé entre les deux plateformes du dynamomètre pour effectuer le test de compression.

Au niveau pratique, le montage en inox contenant les billes (monocouche) est placé entre deux plateformes, l'une étant fixe et l'autre mobile. Cette dernière (celle inférieure) est programmée pour monter à une vitesse définie (0,5 mm/min) et constante jusqu'à permettre la compression puis la rupture de l'échantillon. Les billes vont ainsi être comprimées à travers le montage. Le dynamomètre mesure la force (en Newton) appliquée à l'échantillon en fonction de l'écrasement (en %). Nous en déduisons la contrainte à la rupture de l'échantillon grâce à l'**Equation A1-8**. Trois mesures sont réalisées sur chaque échantillon de billes afin d'en déduire une moyenne et un écart-type.

6) Capacité d'adsorption de polychlorobenzènes par les matériaux

6.1) Thermogravimétrie d'adsorption de polychlorobenzènes en mode dynamique

6.1.1) Principe de la technique

Cette technique permet de déterminer les cinétiques d'adsorption des molécules organiques constituant l'adsorbat (polychlorobenzènes) dans des solides adsorbants (zéolithes et MOFs) en mode dynamique. Les analyses se font à température (25°C) et pression p/p°

(0,5) connues et constantes. La prise en masse de l'adsorbant, due à l'adsorption de l'adsorbat dans le matériau, est enregistrée au cours du temps permettant ainsi la réalisation du tracé de la cinétique d'adsorption.

Le schéma du principe de l'adsorption en mode dynamique est représenté sur la **Figure A1-3**.

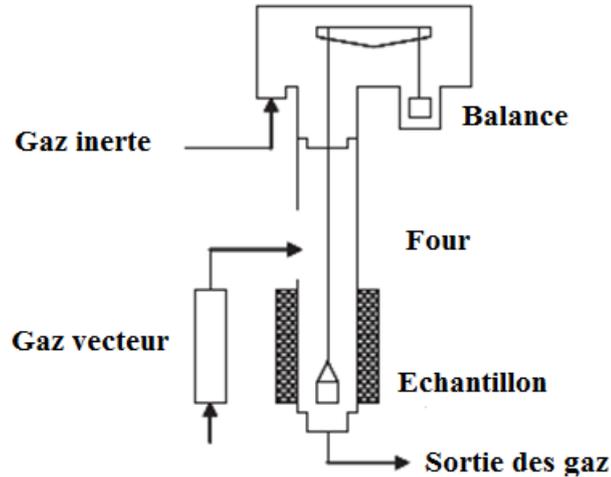


Figure A1-3 : Schéma du principe de l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption en mode dynamique[15]

Cet appareil permet de travailler sous deux courants de diazote. Le premier courant de gaz (gaz vecteur) circule au travers d'une cellule contenant l'adsorbat sous forme liquide. La cellule est plongée dans un bain thermostaté à 25 °C et la pression de vapeur saturante de la molécule sonde à cette température (p°) est générée grâce à la technique du point froid.[16] Le second courant de gaz (gaz inerte) balaye dans un premier temps la balance de l'appareillage, de façon à éviter toute corrosion des pièces métalliques qui la constituent. Ce mélange des deux courants de gaz vecteur et inerte permet de fixer la valeur du rapport p/p° , où p° désigne la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. L'échantillon de zéolithe/MOF est introduit dans un creuset en platine et descendu dans l'enceinte du four. La présence du four dans le montage permet d'activer l'adsorbant, *in situ*, avant la phase d'adsorption ainsi que de le chauffer pour l'étape de désorption (étape réalisée ou non suivant les tests).

6.1.2) Equipement et préparation des échantillons

Les mesures d'adsorption de polychlorobenzènes par thermogravimétrie ont été réalisées grâce à un appareil de type TGA 92 de chez Setaram[®], représenté sur la **Figure A1-4**.



Figure A1-4 : Photographie du montage permettant de réaliser les tests d'adsorption en phase gaz comprenant un bain thermostaté où se situe la cellule contenant les chlorobenzènes (1), un four (2), une balance (3), un gaz vecteur : diazote entraînant les vapeurs de chlorobenzènes (4), un gaz inerte : diazote balayant la balance et diluant le gaz vecteur (5)

Les tests sont réalisés à iso-masse, c'est-à-dire qu'une masse identique de 50 mg d'adsorbant est introduit pour chaque test. Cette masse permet d'avoir recours à un lit fin d'adsorbant et permet de limiter les durées des tests pour atteindre la saturation des adsorbants.

Avant chaque test d'adsorption, une programmation est réalisée à l'aide du logiciel mis à disposition avec l'appareil. Pour exemple, une programmation est représentée en **Figure A1-5**.

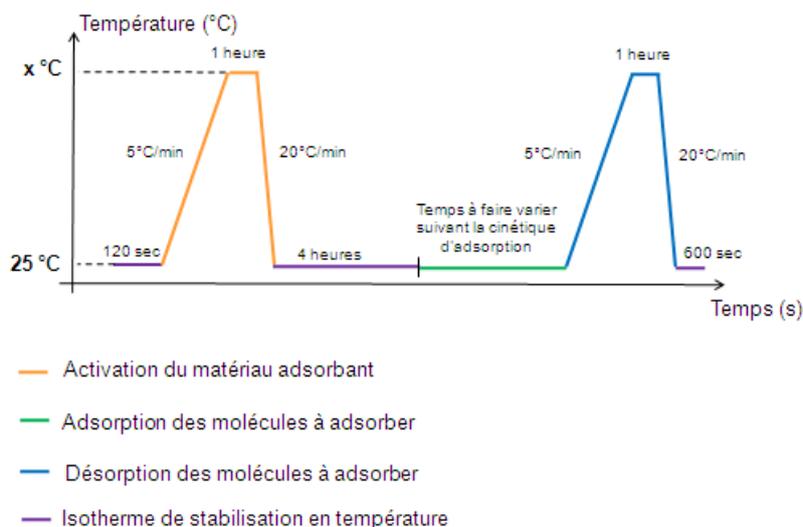


Figure A1-5 : Programmation en température du four pour les tests d'adsorption

La température d'activation dépend de l'adsorbant utilisé. Il faut déterminer la température adéquate pour libérer la totalité ou quasi-totalité des pores des molécules d'eau (ou solvant) sans pour autant dégrader le matériau. Ce point représente une étape délicate pour les MOFs. Ces températures d'activations sont précisées dans le **chapitre IV**. L'étape d'adsorption en elle-même est réalisée à 25 °C.

6.2) Adsorption de polychlorobenzènes en mode statique

Comme expliqué à plusieurs reprises dans le manuscrit (**chapitres I** et **IV**), les cinétiques d'adsorption du 1,2,4-trichlorobenzène sont trop lentes. L'une des solutions envisagées a été la réalisation des cinétiques d'adsorption de cet adsorbant en mode statique grâce à l'utilisation de dessiccateurs.

6.2.1) Principe de la technique

Le but de cette méthode est d'accéder aux cinétiques d'adsorption par le suivi de la prise en masse de l'adsorbant placé dans un dessiccateur (enceinte fermée) contenant l'adsorbant en fonction du temps. Pour cela, l'adsorbant (polychlorobenzène ou solution de LiCl saturée pour l'étude de la stabilité en présence de vapeur d'eau et de la co-adsorption polychlorobenzène/eau) est placé dans le dessiccateur dans le but de saturer l'atmosphère intérieure en vapeur de celui-ci. La présence de ces composés dans l'atmosphère confinée résulte de l'équilibre existant entre la phase gazeuse et la phase liquide du composé liquide

placé dans le dessiccateur. Leur concentration dans l'atmosphère est fonction de la pression de vapeur saturante p° qui dépend de la température. La pression p correspond à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (p°) à la température de travail (25 °C), le rapport p/p° est donc de 1.

6.2.2) Equipement et préparation des échantillons

Cette technique, très simple à mettre en œuvre, nécessite l'utilisation de dessiccateurs fermés hermétiquement dans lesquels est placé l'adsorbat sous forme liquide.

Avant chaque test, les adsorbants sont activés sous air dans un four avec les mêmes programmations en température (pas de montée en température et durée sur le palier de la température d'activation) que celles utilisées pour les tests réalisés en mode dynamique avec la TG-92 décrites sur la **Figure A1-5**. Lorsque la durée de l'activation est écoulée, le matériau est sorti à chaud du four et placé directement dans un dessiccateur contenant le desséchant de type hémipentaoxyde de phosphore (P_2O_5 dont la formule brute correcte est P_4O_{10} (dimère)) pour éviter au maximum toute reprise en eau de l'adsorbant activé.

Il faut tout de même garder à l'esprit que cette technique, certes fiable, présente le risque de travailler avec des matériaux moins bien activés que la technique précédente permettant une activation *in-situ* et sous flux de diazote. Des problèmes liés au relargage des molécules adsorbées et au remplacement de celles-ci par des molécules d'eau lors des pesées peuvent également être rencontrés.

6.3) Vérification de l'adsorption de polychlorobenzènes au sein des matériaux

Dans le cas du MOF de type **MIL-101(Cr)**, nous nous sommes interrogés quant à une possible activité catalytique de ce dernier sur les polychlorobenzènes adsorbés en raison de sa forte capacité d'adsorption pour ces derniers. Ainsi, afin d'affirmer ou infirmer cette éventualité, des analyses de chromatographie en phase gazeuse équipée d'un système de désorption thermique couplée à un spectromètre de masse (TD-GC-MS) ont été réalisées.

Cet équipement a également été utilisé afin de déterminer une potentielle sélectivité des matériaux (zéolithe de type **FAU** et MOF de type **UiO-66(Zr)**) entre le 1,2-dichlorobenzène et l'eau ou entre les différents polychlorobenzènes (1,2-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène). Pour cela, et par exemple dans le cas de l'étude de la sélectivité 1,2-dichlorobenzène/eau, les deux types de matériaux ont été placés dans trois dessiccateurs différents : l'un contenant une atmosphère saturée en 1,2-dichlorobenzène, un second

contenant une atmosphère à 11,3 % en humidité relative à 25 °C[8] grâce à l'utilisation d'une solution saturée en LiCl et le troisième contenant le 1,2-dichlorobenzène et une solution saturée en LiCl. Les matériaux placés dans ces dessiccateurs ont été analysés par TD-GC-MS lorsque l'équilibre de saturation a été atteint (plus de variation de la masse observée) pour ainsi déterminer de possibles affinités (sélectivité) d'adsorption entre le 1,2-dichlorobenzène et l'eau.

6.3.1) Principe de la technique TD-GC-MS

Cette technique permet de coupler les performances de la chromatographie en phase gaz qui permet la séparation des composés organiques présents dans un échantillon avec la spectrométrie de masse donnant accès à l'identification des composés en fonction de leur rapport masse/charge. Ceci nous permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire à l'état de traces.

Cette technique est réalisée en deux étapes.

La première consiste en une thermo-désorption de la cartouche contenant l'échantillon. Celle-ci est chauffée pendant un temps donné. Les composés contenus dans l'échantillon sont balayés par un flux de gaz inerte (Helium) vers le piège froid où ils sont concentrés. À la fin de cette étape, le piège froid est rapidement chauffé afin de libérer les composés et les envoyer dans la colonne chromatographique *via* une ligne de transfert chauffée.

La seconde étape est l'analyse par chromatographie en phase gaz. De manière générale, la chromatographie est un procédé de séparation des constituants présents dans un mélange. Elle permet d'identifier et de quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse. Le mélange étudié est entraîné par une phase mobile au travers d'une phase stationnaire contenue dans une colonne. Cette phase stationnaire est constituée de particules solides finement divisées permettant de retenir les différentes espèces. Ces dernières sont ensuite identifiées en fonction de leurs temps de migration au travers de la colonne par divers détecteurs.

Une représentation schématique des modules TD et GC est disponible sur la **Figure A1-6**.

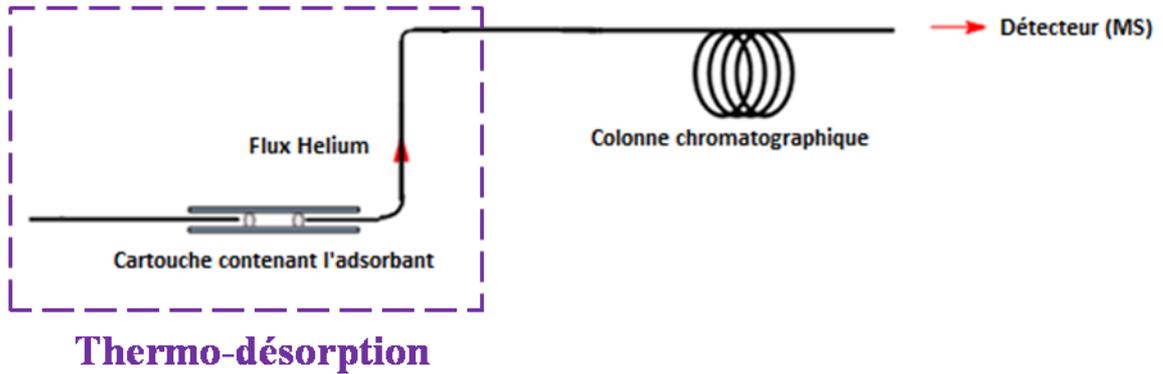


Figure A1-6 : Représentation schématique de l'appareillage de chromatographie en phase gaz

Le détecteur utilisé est un spectromètre de masse. La spectrométrie de masse est une technique comportant une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z , où m représente la masse et z la valence (ou m/q , q représentant la charge) des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées.[17] Une représentation schématique du principe de la spectrométrie de masse est donnée sur la **Figure A1-7**.

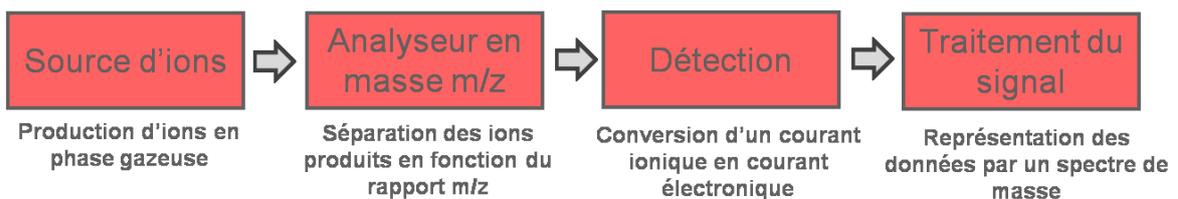


Figure A1-7 : Représentation schématique du principe de la spectrométrie de masse

- ✓ La source d'ions a pour rôle de produire des ions à l'état gazeux, soit par ionisation directe de l'échantillon (vaporisé, déposé pur ou en mélange avec une matrice...), soit par la nébulisation et la désolvatation d'ions préformés. La source d'ions a, de plus, pour rôle d'extraire les ions formés et de les acheminer vers la partie analyseur de l'instrument ;

- ✓ L'analyseur a pour but de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge ; ce tri est réalisé par l'application et le balayage d'un champ magnétique ou électrique ;
- ✓ Le détecteur recueille les ions séparés par l'analyseur de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions ; il est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification du signal ;
- ✓ Cet ensemble d'éléments est complété par un ordinateur qui assure le traitement des données et le pilotage des divers étages de l'instrument.

6.3.2) Equipement et préparation des échantillons

L'équipement utilisé est composé d'un termodésorbteur TurboMatrix 300 de chez Perkin Elmer[®], d'un chromatogramme CP-3800 de Varian[®] et d'un spectromètre de masse Saturn 2200 également de Varian[®]. L'ensemble est représenté sur la **Figure A1-8**.

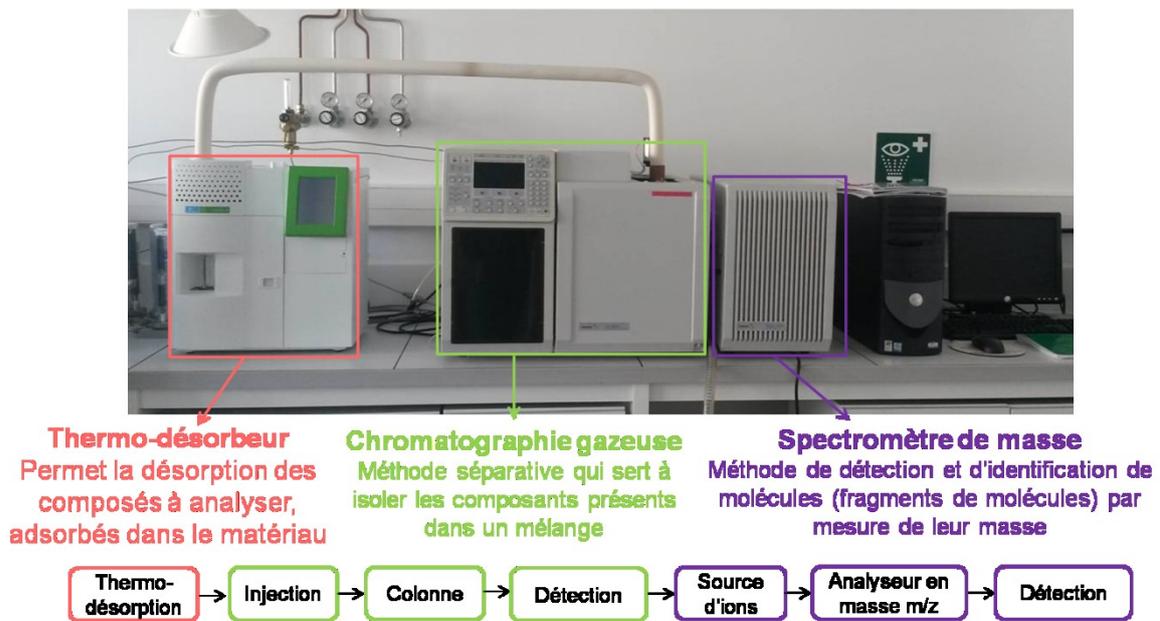


Figure A1-8 : Photographie de l'appareillage de thermo-désorption et chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé

Les conditions d'analyses sont résumées dans le **Tableau A1-2**.

Tableau A1-2 : Conditions d'analyse du thermodésorbeur et de la chromatographie en phase gaz couplée au spectromètre de masse

Conditions de thermo-désorption	
Température de désorption de la cartouche	250 °C
Durée de désorption de la cartouche	5 min
Inlet split	200 mL/min
Température du piège froid	-30°C à 250 °C
Outlet split	200 mL/min
Température de la ligne de transfert	280 °C
Conditions de chromatographie en phase gaz	
Colonne	BR-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Gaz vecteur	Hélium
Pression en tête de colonne	10 Psi
Détecteur	Masse (35-350 u.m.a.), EI 70 eV
Température du détecteur	175 °C
Température de la ligne de transfert	280 °C
Programme de température du four	30 °C pendant 5 minutes puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C puis 250 °C pendant 5 min

L'identification des composés est réalisée par comparaison des spectres expérimentaux avec des spectres théoriques disponibles dans la base de données de produits référencés dans une bibliothèque NIST (National Institute of Standards and Technology). Cette identification est confirmée par l'injection de ces composés analysés dans les mêmes conditions que le matériau exposé aux molécules organiques chlorées.

7) Références bibliographiques

- [1] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Tech. L'ingénieur*, vol. TIB386DUO, p. 2-16, 1996.
- [2] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, *Proc. Soc. Ser.*, vol. 433, p. 499-520, 1991.
- [3] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 420, p. 375-405, 1988.
- [4] R. Jenkins, R. Snyder, *John Wiley Sons Inc Introd. X-Ray Powder Diffractometry*, vol. 138, p. 89-91, 1996.
- [5] D. Canet, *RMN Concepts Méthodes Inter. Ed. Paris*, 1991.
- [6] J. Despujols, Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X, *Tech. L'ingénieur Spectrométries*, vol. TIB390DUO, p. 1-18, 2000.
- [7] M. Földvári, *Handb. Thermogravim. Syst. Miner. Bp.*, 2011.
- [8] L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, vol. 81 (1), p. 89-96, 1977.
- [9] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2013.
- [10] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, *Springer Sci. Bus. Media N. Y.*, 2004.
- [11] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *IUPAC, Recommendations Pure and Applied Chemistry*, vol. 87 (9-10), p. 1051-1069, 2015.
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309-319, 1938.
- [13] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage: Principe et équipement, *Tech. L'ingénieur*, vol. TIB387DUO, p. 2-19, 2013.
- [14] M. Karlik, B. Jouffrey, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET): Microscopie, échantillons et diffraction, *Tech. L'ingénieur*, vol. TIB343DUO, p. 1-15, 2015.
- [15] A. F. Cosseron, Thèse soutenue à l'Université de Haute-Alsace, 2012.
- [16] M. H., Simonot-Grange, *Clays Clay Miner.*, vol. 27, p. 423-428, 1979.
- [17] E. De Hoffmann, V. Stroobant, *Mass. Spectrom. Princ. Appl. 3rd Ed. Wiley*, p. 502, 2007.

Annexe 2

Protocoles de synthèse et caractérisations des
zéolithes et MOFs non détaillés dans le manuscrit

Sommaire

1) Protocoles de synthèse et caractérisations des zéolithes	1
1.1) Zéolithe de type FAU.....	1
1.1.1) Nanocristaux de zéolithe NaX	1
1.1.1.1) Protocole de synthèse.....	1
1.1.1.2) Caractérisations	2
1.1.2) Microcristaux de zéolithe EMC-1	3
1.1.2.1) Protocole de synthèse.....	3
1.1.2.2) Caractérisations	4
1.2) Zéolithe de type EMT : microcristaux de zéolithe EMC-2	5
1.2.1) Protocole de synthèse.....	5
1.2.2) Caractérisations	5
1.3) Zéolithe de type *BEA : nano- et microcristaux de zéolithe bêta.....	6
1.3.1) Protocoles de synthèse et d'échanges ioniques	6
1.3.1.1) Nanocristaux de zéolithe bêta	6
1.3.1.2) Microcristaux de zéolithe bêta.....	7
1.3.1.3) Echanges ioniques : substitution des protons par des ions sodium	7
1.3.2) Caractérisations	8
2) Protocoles de synthèse et caractérisations des MOFs	10
2.1) MOF CPO-27(Ni)	10
2.1.1) Protocole de synthèse.....	10
2.1.2) Caractérisations	11
2.2) MOF MIL-101(Cr).....	13
2.2.1) Protocole de synthèse.....	13
2.2.2) Caractérisations	14
2.3) MOF UiO-66(Zr)	16
2.3.1) Protocole de synthèse.....	16
2.3.2) Caractérisations	17
2.4) MOF UiO-67(Zr)	19
2.4.1) Protocole de synthèse.....	19
2.4.2) Caractérisations	20
2.5) MOF UiO-67(Zr)_bpydc.....	22
2.5.1) Protocole de synthèse.....	22
2.5.2) Caractérisations	23
2.6) MOF ZIF-8(Zn)	25
2.6.1) Protocole de synthèse.....	25
2.6.2) Caractérisations	26

3) Références bibliographiques	28
---	-----------

Annexe 2 : Protocoles de synthèse et caractérisations des zéolithes et MOFs non détaillés dans le manuscrit

Certains protocoles de synthèse et caractérisations des matériaux adsorbants de types zéolithes sont détaillés dans le manuscrit. Il s'agit des types structuraux **FAU** (NaX microcristaux commercialisés par Sigma-Aldrich®) et ***BEA** (H-bêta commercialisée par Clariant®) dont les cations de compensation H^+ ont été échangés par des Na^+ . Les protocoles de synthèse et caractérisations des autres zéolithes et MOFs sont présentés de façon succincte dans cette annexe. En ce qui concerne les MOFs, plusieurs protocoles ont été étudiés dans certains cas. Toutefois, seuls les protocoles ayant abouti aux produits présentant les meilleures caractérisations (bonnes cristallinités, bonnes propriétés texturales et bonnes morphologies) seront présentés. De plus, l'une des difficultés rencontrées pour la synthèse de ces matériaux a été la très faible quantité de produit obtenue à l'issue des synthèses. Pour certains matériaux de type MOF, plusieurs synthèses ont dû être réalisées en parallèle pour assurer la réalisation de l'ensemble de caractérisations et des tests d'adsorption. Les différentes masses des produits obtenus sont donc spécifiées à la fin de la description de chaque protocole de synthèse dans les cas de ces matériaux.

1) Protocoles de synthèse et caractérisations des zéolithes

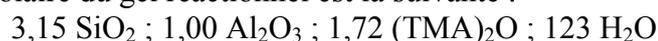
1.1) Zéolithe de type FAU

1.1.1) Nanocristaux de zéolithe NaX

1.1.1.1) Protocole de synthèse

Les nanocristaux de zéolithe NaX ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Jakob *et al.*[1]

La composition molaire du gel réactionnel est la suivante :



L'isopropoxyde d'aluminium (98 %, Acros Organics®) est mélangé à de l'eau dé-ionisée et laissé sous agitation durant une heure jusqu'à dissolution complète. De l'hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté (97 %, Sigma-Aldrich®) est ensuite ajouté. La solution est laissée sous agitation modérée jusqu'à dissolution du structurant. Enfin, le Ludox HS-40 (40 % SiO_2 , Sigma-Aldrich®) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation durant 1

heure. La solution précurseur obtenue est placée dans un flacon en polypropylène et portée à 100°C durant 6 jours dans une étuve. La solution, au départ transparente, devient laiteuse après le traitement hydrothermal. Au bout des 6 jours, la suspension obtenue est centrifugée à 20 000 tr/min durant 20 minutes puis les nanocristaux obtenus sont redispersés dans l'eau dé-ionisée sous ultrasons. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un surnageant possédant un pH = 9. Une partie de la suspension résultante est enfin lyophilisée afin d'obtenir une poudre finement divisée.

Les caractérisations, réalisées sur le matériau issu de la synthèse, sont présentées dans la partie suivante.

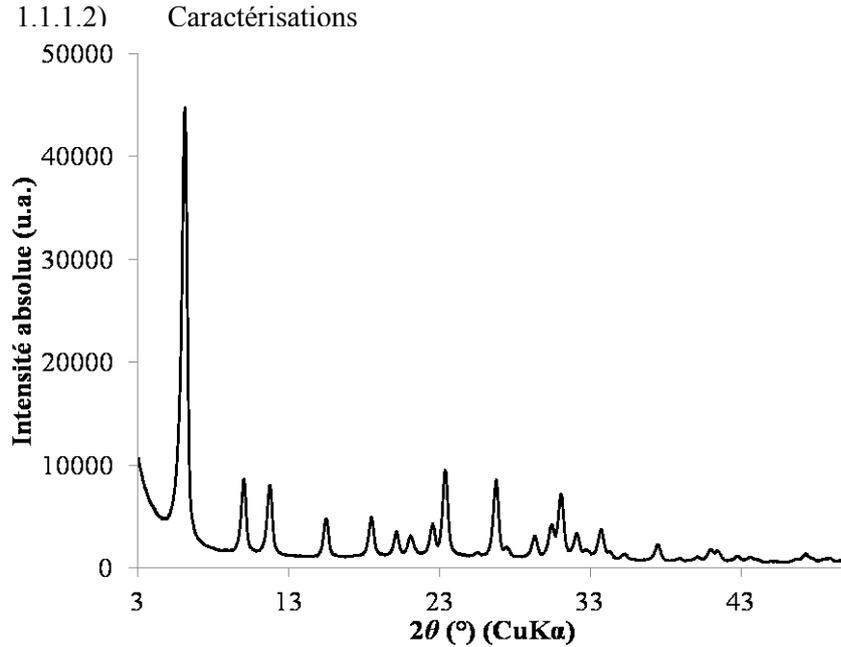


Figure A2-1 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de zéolithe NaX

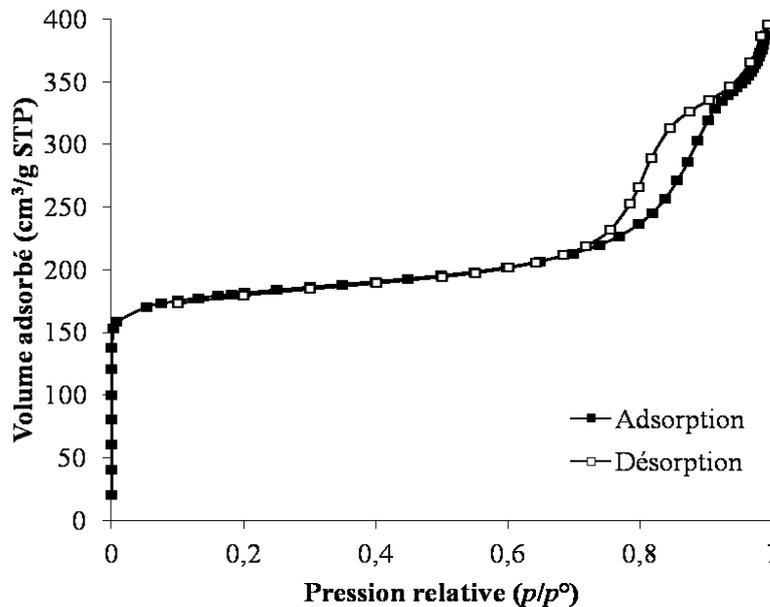


Figure A2-2 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K des nanocristaux de zéolithe NaX

L'activation a été réalisée à 300 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 15 heures.

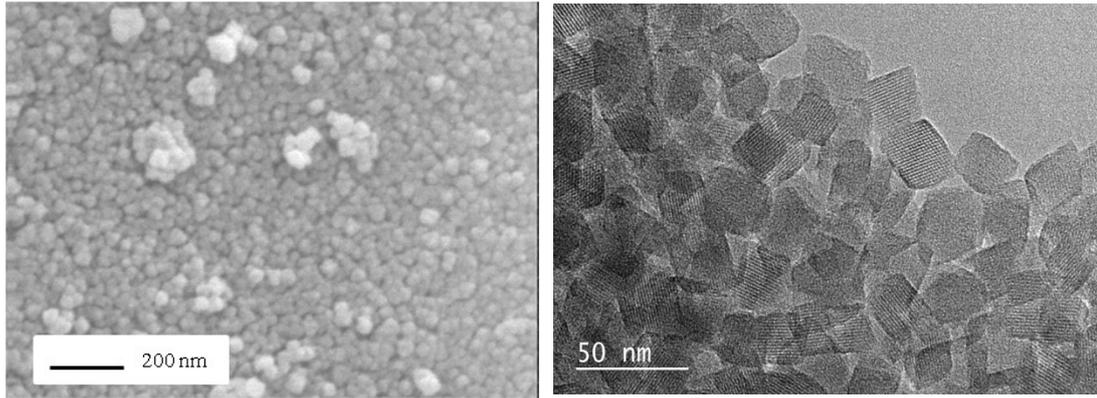


Figure A2-3 : Cliché de microscopie électronique à balayage (à gauche) et en transmission (à droite) des nanocristaux de zéolithe NaX

1.1.2) Microcristaux de zéolithe EMC-1

1.1.2.1) Protocole de synthèse

Les microcristaux de zéolithe EMC-1 ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Chatelain *et al.*[2]

La composition molaire du gel réactionnel est la suivante :

10,0 SiO₂ ; 1,00 Al₂O₃ ; 0,50 (15-crown-5) ; 2,10 Na₂O ; 100 H₂O

La préparation du gel a été réalisée en mélangeant le ludox AS40 (40 % SiO₂, Sigma-Aldrich[®]), l'aluminate de sodium (57 %, Strem Chemicals[®]), l'éther couronne 15-crown-5 (98 %, Alfa Aesar[®]), l'hydroxyde de sodium (99,99 %, Riedel de Haën[®]) et l'eau dé-ionisée. Le gel obtenu est laissé sous agitation (200 tr/min) durant 24 heures à température ambiante. Au bout de ces 24 heures, le gel est placé dans un autoclave en acier inoxydable et chemisé en Teflon[®], lui-même placé dans une étuve à 110 °C pendant 15 jours (traitement hydrothermal).

Le matériau (brut de synthèse) est ensuite récupéré après plusieurs cycles de centrifugation et de lavages à l'eau dé-ionisée. Enfin, l'échantillon a été calciné à 450 °C pendant 6 heures avec une rampe de montée en température de 1 °C.min⁻¹ dans le but d'éliminer la totalité du gabarit organique.

Les caractérisations, réalisées sur le matériau calciné, sont présentées dans la partie suivante.

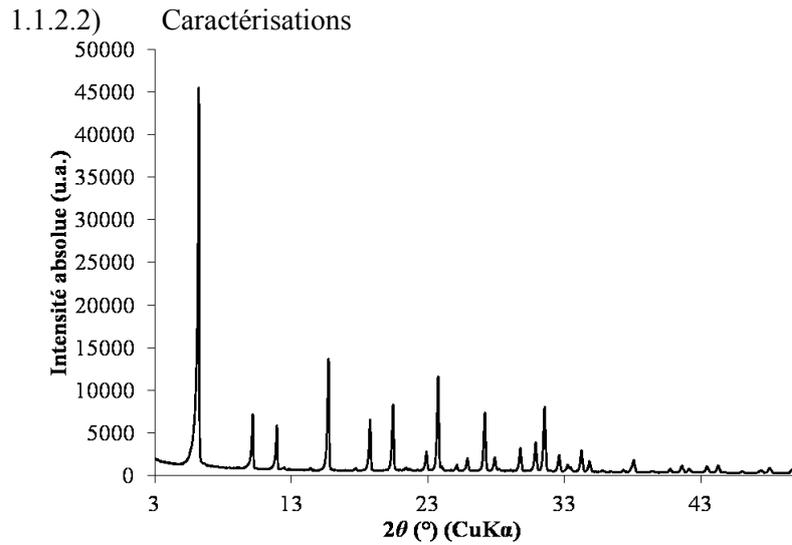


Figure A2-4 : Diffractogramme de rayons X des microcristaux de zéolithe EMC-1

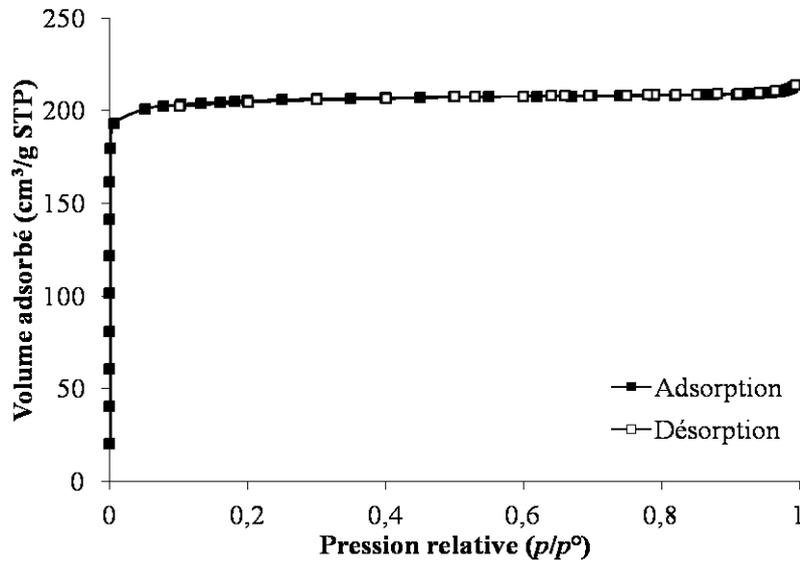


Figure A2-5 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K des microcristaux de zéolithe EMC-1

L'activation a été réalisée à 300 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 15 heures.

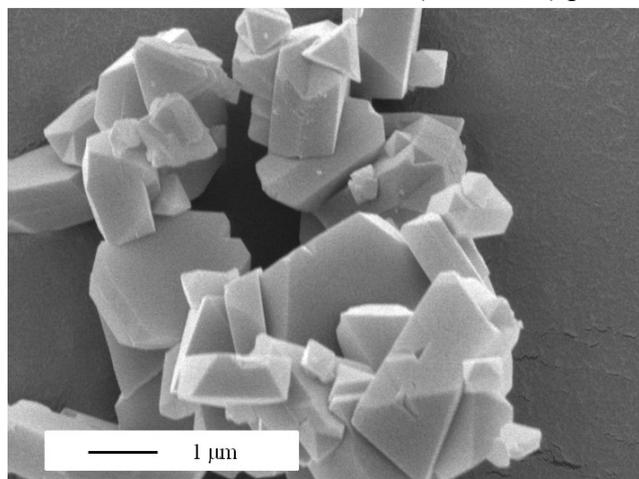


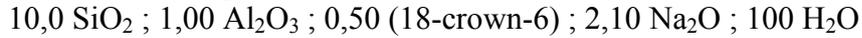
Figure A2-6 : Cliché de microscopie électronique à balayage des microcristaux de zéolithe EMC-1

1.2) Zéolithe de type EMT : microcristaux de zéolithe EMC-2

1.2.1) Protocole de synthèse

Les microcristaux de zéolithe EMC-2 ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Delprato *et al.*[3]

La composition molaire du gel réactionnel est la suivante :



La préparation du gel a été réalisée en introduisant le ludox AS40 (40 % SiO_2 , Sigma-Aldrich[®]), l'aluminate de sodium (57 %, Strem Chemicals[®]), l'éther couronne 18-crown-6 (98 %, Alfa Aesar[®]), l'hydroxyde de sodium (99,99 %, Riedel de Haën[®]) et l'eau dé-ionisée. Le gel obtenu est laissé sous agitation (200 tr/min) durant 24 heures à température ambiante. Au bout de ces 24 heures, il est placé dans un autoclave en acier inoxydable et chemisé en Teflon[®], lui-même placé dans une étuve à 110 °C pendant 19 jours (traitement hydrothermal).

Le matériau (brut de synthèse) est ensuite récupéré après plusieurs cycles de centrifugation et de lavages à l'eau dé-ionisée jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH < 8. Enfin, l'échantillon a été calciné à 540 °C pendant 16 heures avec une rampe de montée en température de 1 °C.min⁻¹ dans le but d'éliminer la totalité du gabarit organique.

Les caractérisations, réalisées sur le matériau calciné, sont présentées dans la partie suivante.

1.2.2) Caractérisations

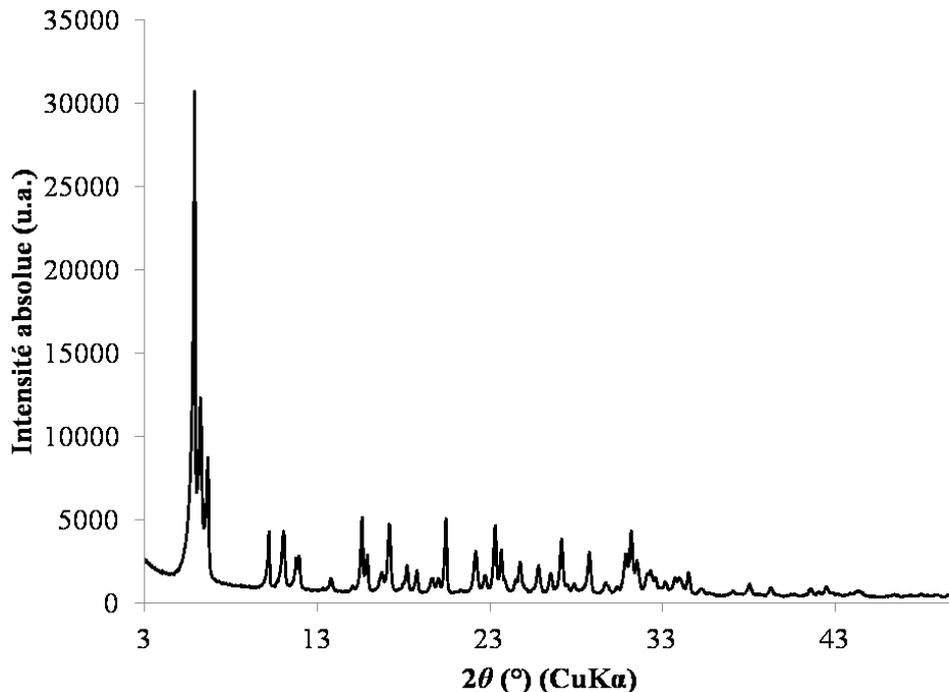


Figure A2-7 : Diffractogramme de rayons X des microcristaux de zéolithe EMC-2

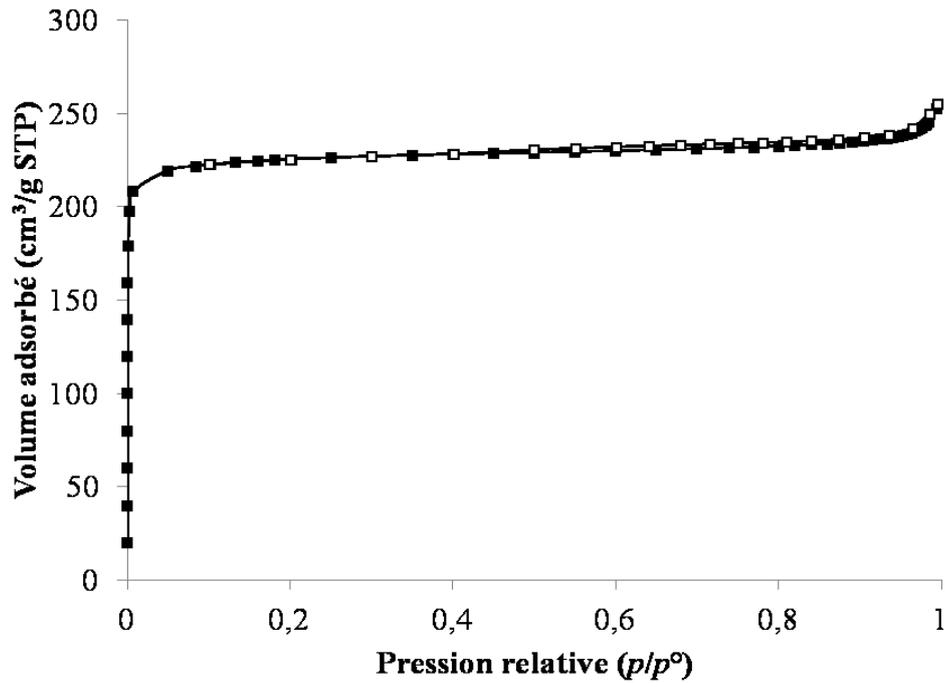


Figure A2-8 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K des microcristaux de zéolithe EMC-2
L'activation a été réalisée à 300 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 15 heures.

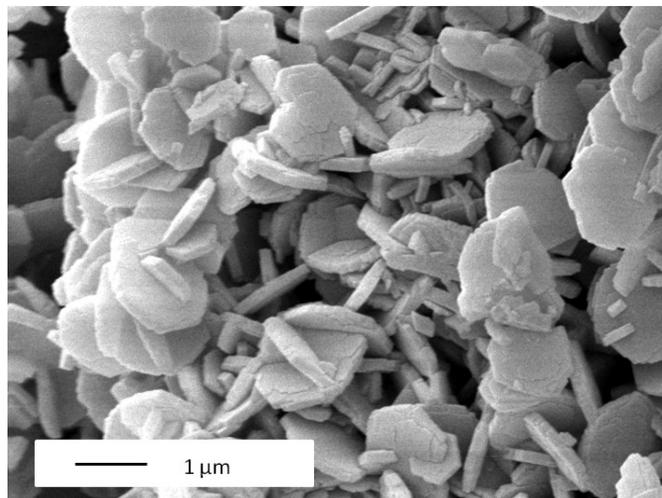


Figure A2-9 : Cliché de microscopie électronique à balayage des microcristaux de zéolithe EMC-2

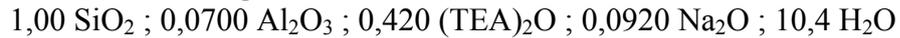
1.3) Zéolithe de type *BEA : nano- et microcristaux de zéolithe bêta

1.3.1) Protocoles de synthèse et d'échanges ioniques

1.3.1.1) Nanocristaux de zéolithe bêta

Les petits cristaux (SC) de zéolithe bêta ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Cambior *et al.*[4]

La composition molaire du gel réactionnel est la suivante :



La préparation du gel a été réalisée en dissolvant l'hydroxyde de sodium (99,9 %, Carlo Erba[®]) dans l'eau dé-ionisée. Séparément, le bromure de tétraéthylammonium (TEABr, 98 %, Fluka[®]) a été mélangé à l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, 35 %, Sigma-Aldrich[®]). La première solution a été versée dans la seconde. L'aluminate de sodium (56,7 %, Sigma-Aldrich[®]) puis l'Aérosil 130V (100 %, Degussa[®]) ont été ajoutés à la première solution obtenue. Le gel a ensuite été placé dans un autoclave en acier inoxydable et chemisé en Teflon[®], lui-même placé dans une étuve à 150 °C pendant 16 jours (traitement hydrothermal). La suspension a été filtrée et le produit obtenu a été lavé abondamment avec de l'eau dé-ionisée. Enfin, l'échantillon a été calciné à 550 °C pendant 5 heures avec une rampe de montée en température de 1 °C.min⁻¹ dans le but d'éliminer la totalité du gabarit organique.

1.3.1.2) Microcristaux de zéolithe bêta

Les microcristaux (MC) de zéolithe bêta ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Cambor *et al.*[4]

La composition molaire du gel réactionnel est la suivante :



La préparation du gel a été réalisée en dissolvant la poudre d'aluminium (100 %, Fluka Chemika[®]) dans l'hydroxyde de tétraéthylammonium (35 %, Sigma-Aldrich[®]). Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) (98 %, Sigma-Aldrich[®]) a ensuite été ajouté. Le mélange a été placé sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant plusieurs heures, puis plus lentement jusqu'à évaporation de l'eau afin d'obtenir un gel sec. Puis, l'eau dé-ionisée et l'acide fluorhydrique (40 %, Sigma-Aldrich[®]) ont été ajoutés. Le gel obtenu a été placé dans un autoclave en acier inoxydable et chemisé en Teflon[®], lui-même placé dans une étuve à 170 °C (traitement hydrothermal) pendant 14 jours. La suspension a été filtrée et le produit obtenu (brut de synthèse) a été lavé abondamment avec de l'eau dé-ionisée. Enfin, l'échantillon a été calciné à 550 °C pendant 5 heures avec une rampe de montée en température de 1 °C.min⁻¹ dans le but d'éliminer la totalité du gabarit organique.

1.3.1.3) Echanges ioniques : substitution des protons par des ions sodium

Pour ces échanges ioniques, une certaine quantité de zéolithe est mise en contact durant 5 heures, à 50 °C sous agitation magnétique avec une solution de chlorure de sodium à 1 M en utilisant un rapport liquide/solide de 25/1 (en masse). Cette opération est répétée plusieurs fois et l'évolution de l'échange d'ions est suivie par spectrométrie de fluorescence X. Après trois échanges, 40 % des protons ont été remplacés par les ions sodium.

Pour la suite, les échantillons zéolithiques sont définis par MC_x et SC_x où x désigne le rapport molaire Na/Al de la zéolithe déduite par spectrométrie de fluorescence X et avec x = 0, 0,2 ou 0,8.

Les caractérisations, réalisées sur les matériaux calcinés non échangés et les matériaux échangés, sont présentées dans la partie suivante.

1.3.2) Caractérisations

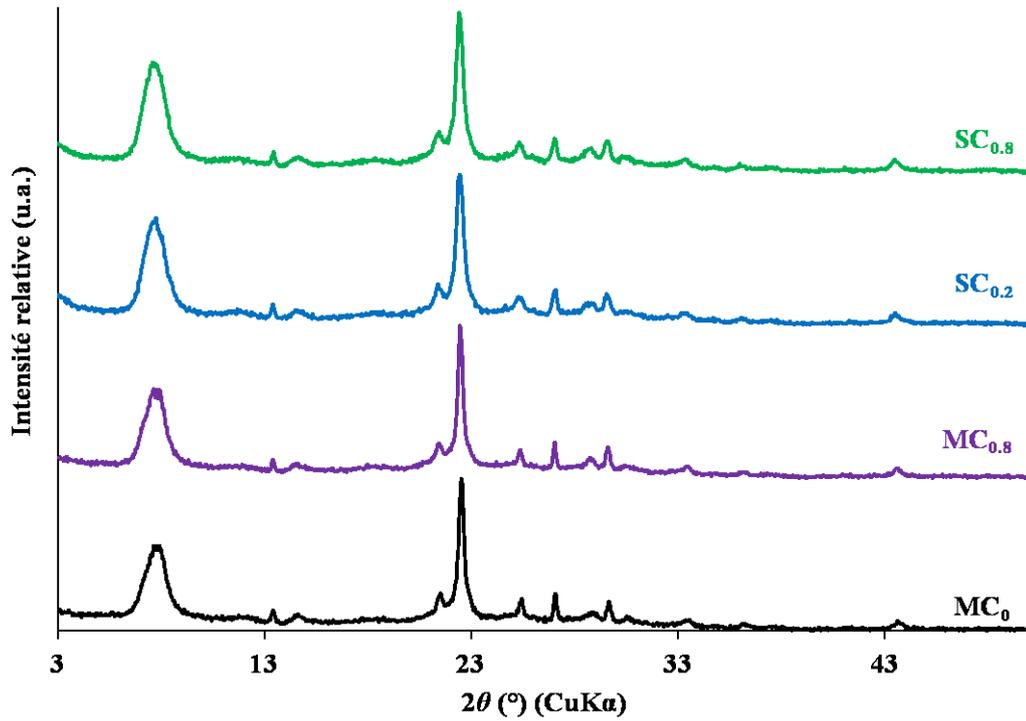


Figure A2-10 : Diffractogrammes de rayons X des nano- (non échangés : SC_{0,2} et échangés SC_{0,8}) et des microcristaux (non échangés : MC₀ et échangés MC_{0,8}) de zéolithe bêta

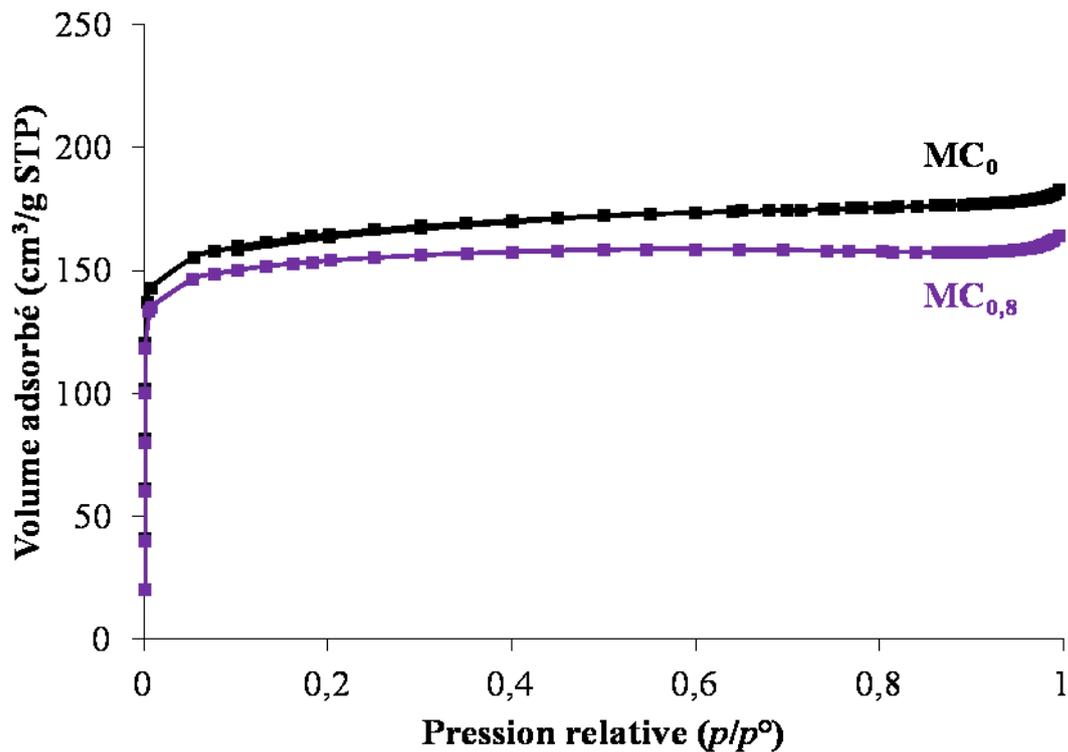
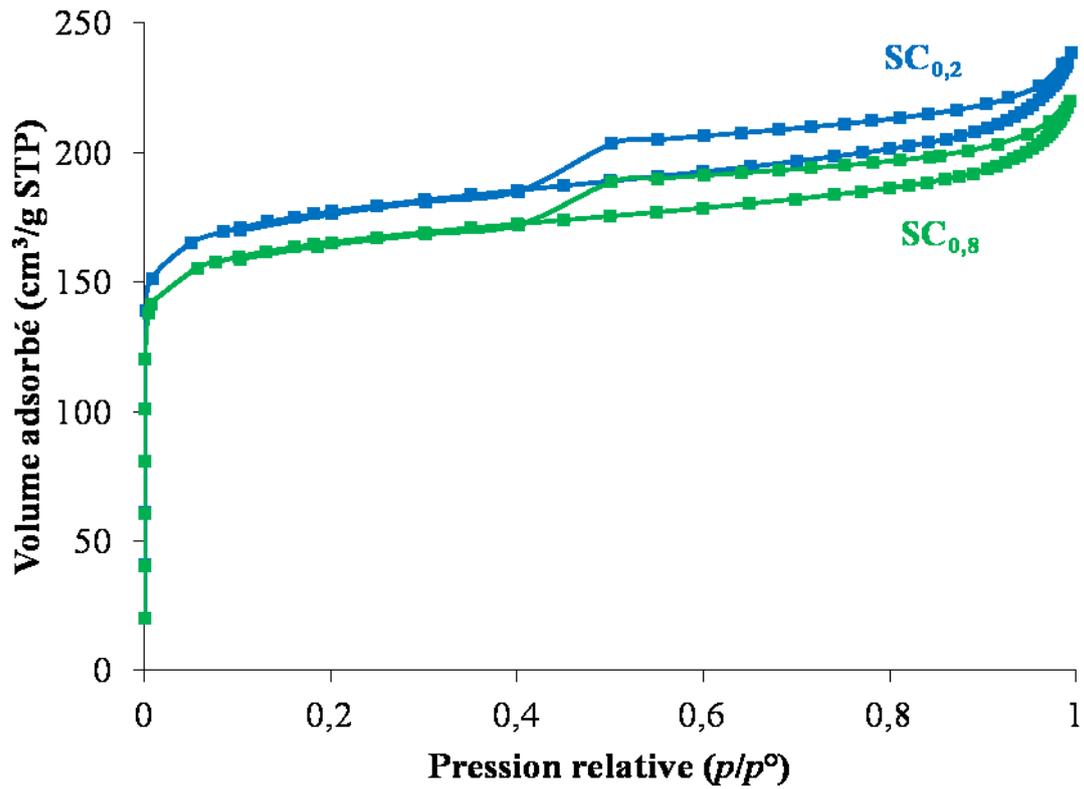


Figure A2-11 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K des nano- (non échangés : $\text{SC}_{0,2}$ et échangés $\text{SC}_{0,8}$) et des microcristaux (non échangés : MC_0 et échangés $\text{MC}_{0,8}$) de zéolithe bêta

Les activations sont réalisées à 300 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 15 heures.

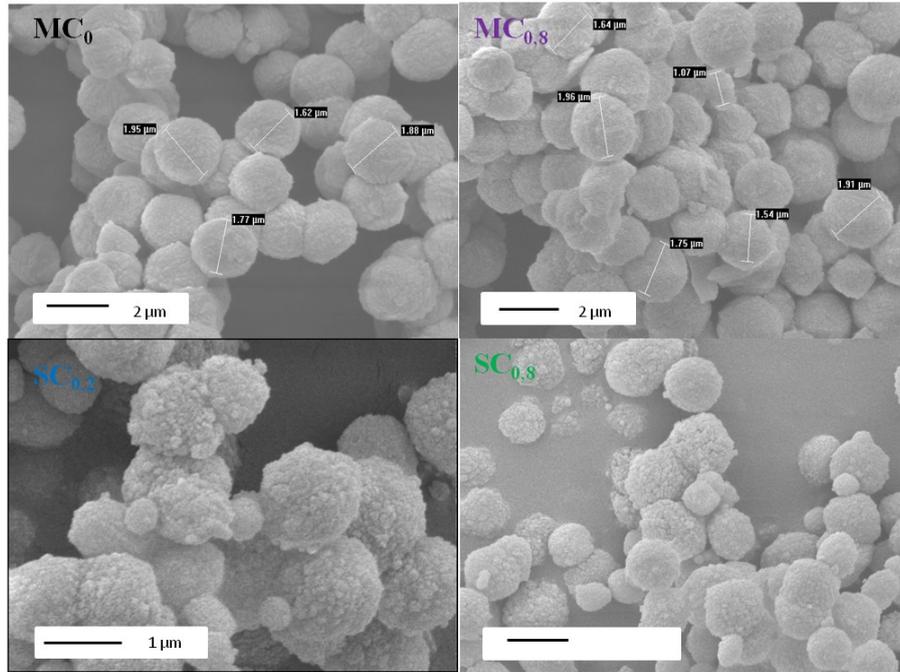


Figure A2-12 : Clichés de microscopie électronique à balayage des nano- (non échangés : SC_{0,2} et échangés SC_{0,8}) et des microcristaux (non échangés : MC₀ et échangés MC_{0,8}) de zéolithe bêta

2) Protocoles de synthèse et caractérisations des MOFs

2.1) MOF CPO-27(Ni)

2.1.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de MOF **CPO-27(Ni)** ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Dietzel *et al.*[5]

La composition molaire de départ est la suivante :



Avec, H₄dhtp : acide 2,5-dihydroxytéréphtalique et THF : tétrahydrofurane

Ce protocole consiste à dissoudre l'acétate de nickel (> 99 %, Fluka Chemika[®]) dans de l'eau dé-ionisée. L'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (98 %, Sigma-Aldrich[®]) est quant à lui dissous dans du tétrahydrofurane (THF, > 99,5 %, Acros organics[®]). Ces deux solutions ont ensuite été mélangées dans une chemise en Téflon[®], qui a été ensuite placée dans un autoclave en acier inoxydable. Ce dernier est introduit dans une étuve à 110 °C durant 3 jours. Le solide (brut de synthèse) est récupéré par filtration sur filtre Büchner et lavé à l'eau dé-ionisée puis au méthanol pour obtenir le produit brut de synthèse. Ce produit est ensuite activé sous vide à 150 °C durant 12 heures dans le but d'éliminer les molécules de solvant au sein de la porosité du matériau.

Au final, environ 500 mg de produit activé ont été obtenus (après réhydratation), ce qui a été suffisant pour réaliser l'ensemble des tests de caractérisation et d'adsorption.

Les caractérisations ont été réalisées sur le matériau brut de synthèse et le matériau activé. Seules les caractérisations sur le matériau activé sont présentées dans la partie suivante.

2.1.2) Caractérisations

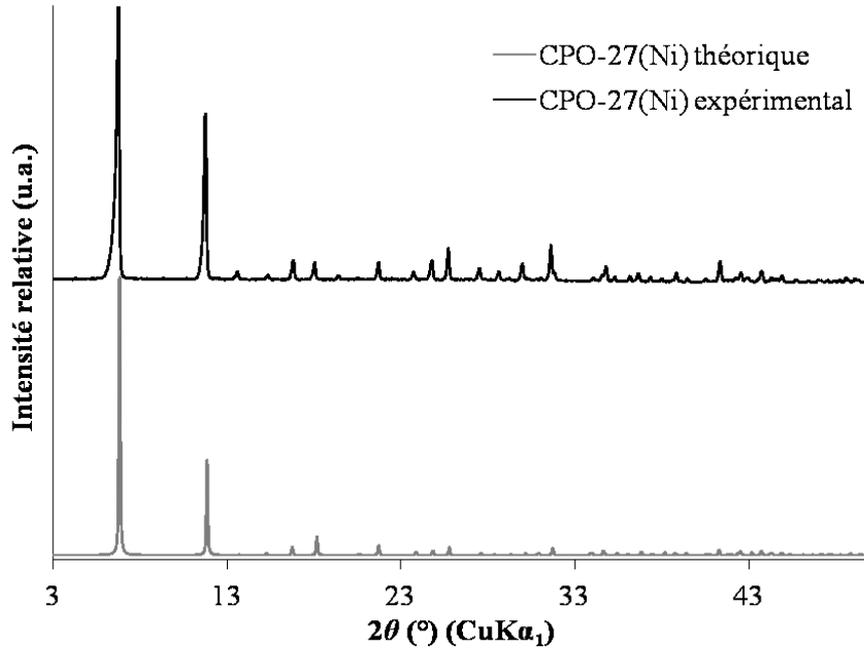


Figure A2-13 : Diffractogramme de rayons X du MOF **CPO-27(Ni)** expérimental activé comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 288477)

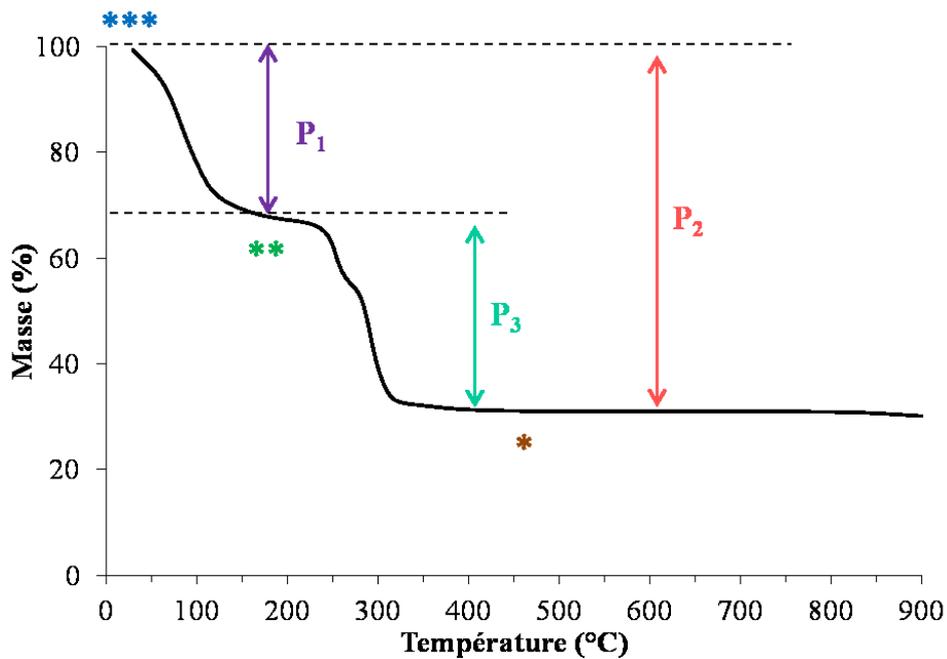


Figure A2-14 : Thermogramme du MOF **CPO-27(Ni)** activé
Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de 2 °C/min. L'échantillon a été conservé sous atmosphère ambiante.

Tableau A2-1 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF CPO-27(Ni) activé

Formule CPO-27(Ni) hydraté (a)	$\text{Ni}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ***
Formule CPO-27(Ni) déshydraté (b)	$\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ **
Formule CPO-27(Ni) dégradé totalement	NiO *
Perte P_1 entre 30 et 190 °C (%)	32,6
Perte P_2 entre 30 et 800 °C (%)	68,9
Perte P_3 entre 190 et 800 °C (%) (c)	53,9
Perte P_3 théorique (%) (d)	52,1

- (a) Formule hydratée théorique. En fixant le nombre de molécules d'eau chimisorbées à 2 par motif de base, le nombre de molécules d'eau physisorbées peut être déterminé par différence grâce à la perte de masse P_1 . 7 molécules d'eau sont obtenues par cette méthode, ce qui est proche de la théorie qui annonce 8 molécules d'eau physisorbées.[5]
- (b) Formule théorique issue de la référence.[5]
- (c) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
- (d) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II.

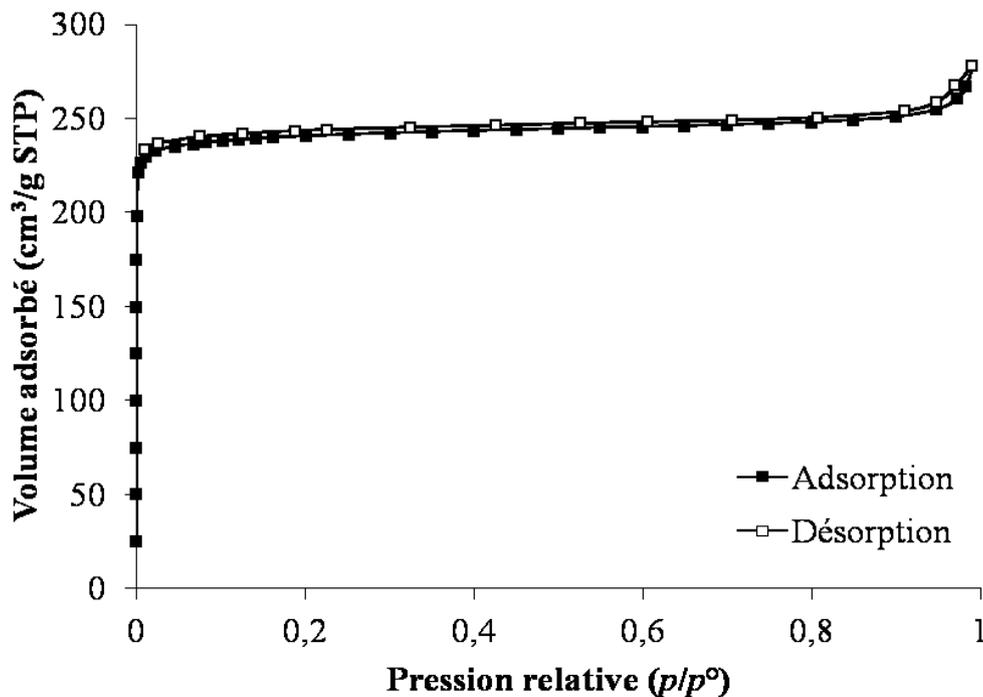


Figure A2-15 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF CPO-27(Ni) activé

L'activation a été réalisée à 150 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 12 heures.

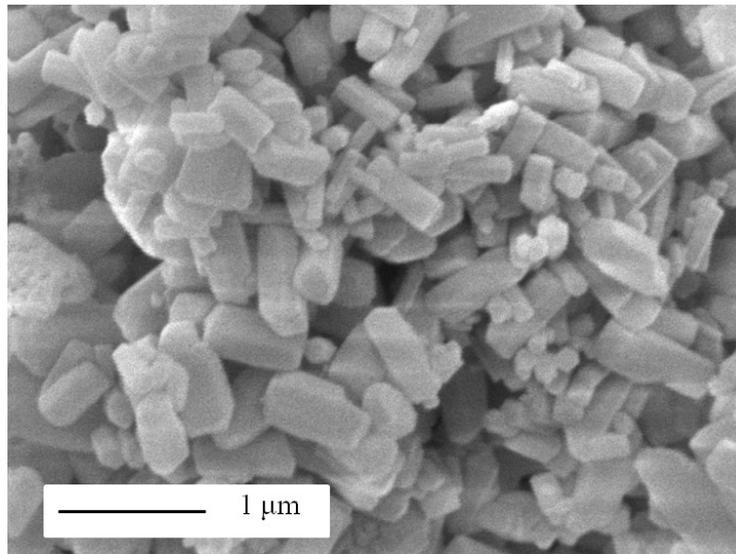


Figure A2-16 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF CPO-27(Ni) activé

2.2) MOF MIL-101(Cr)

2.2.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de taille micrométrique de MOF MIL-101(Cr) ont été préparés selon le protocole décrit par Hong *et al.* [6]

La composition molaire de départ est la suivante :

1,00 Cr(NO₃)₃ ; 1,00 H₂bdc ; 1,02 HF ; 281 H₂O

Avec, H₂bdc : acide téréphtalique

Ce protocole consiste à dissoudre, dans une chemise en Teflon[®], le nitrate de chrome nonahydraté (99 %, Acros Organics[®]) dans l'eau dé-ionisée puis à ajouter l'acide fluorhydrique (40 %, Sigma-Aldrich[®]) ainsi que l'acide téréphtalique (> 99 %, Fluka Chemika[®]). La solution a été agitée, sous agitation magnétique à 250 tr/min, entre chaque ajout de réactifs. La chemise en Teflon[®] a été placée dans un autoclave en acier inoxydable lui-même placé à 220 °C durant 8 heures. La suspension verte obtenue a été filtrée une première fois sur entonnoir fritté de porosité 2 (40-100 μm) afin d'éliminer l'acide téréphtalique qui n'a pas réagi puis par microfiltration (filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec une porosité de 1 μm) afin d'isoler le produit brut de synthèse obtenu. Ce dernier est activé à l'eau dé-ionisée chauffée à 70 °C durant 5 heures avec un rapport solide/liquide de 1/145 (en masse) puis à l'éthanol absolu chauffé à 60 °C durant 3 heures avec un rapport solide/liquide de 1/116 (en masse) et enfin avec une solution de NH₄F à 3.10⁻² M chauffée à 60 °C durant 1 nuit avec un rapport solide/liquide de 1/152 (en masse). Le solide est récupéré par microfiltration entre chaque étape d'activation.

Au final, environ 1 g de produit activé a été obtenu, ce qui a été suffisant pour l'ensemble des tests de caractérisation et d'adsorption. Ce MOF a également été utilisé pour la campagne de prélèvement réalisée en 2015. 5 g de MOF activé et anhydre étaient nécessaires. Pour cela, 7 synthèses en parallèle ont été réalisées pour l'obtention de 10 g de MOF activé et hydraté menant à environ 5 g de MOF activé et anhydre.

2.2.2) Caractérisations

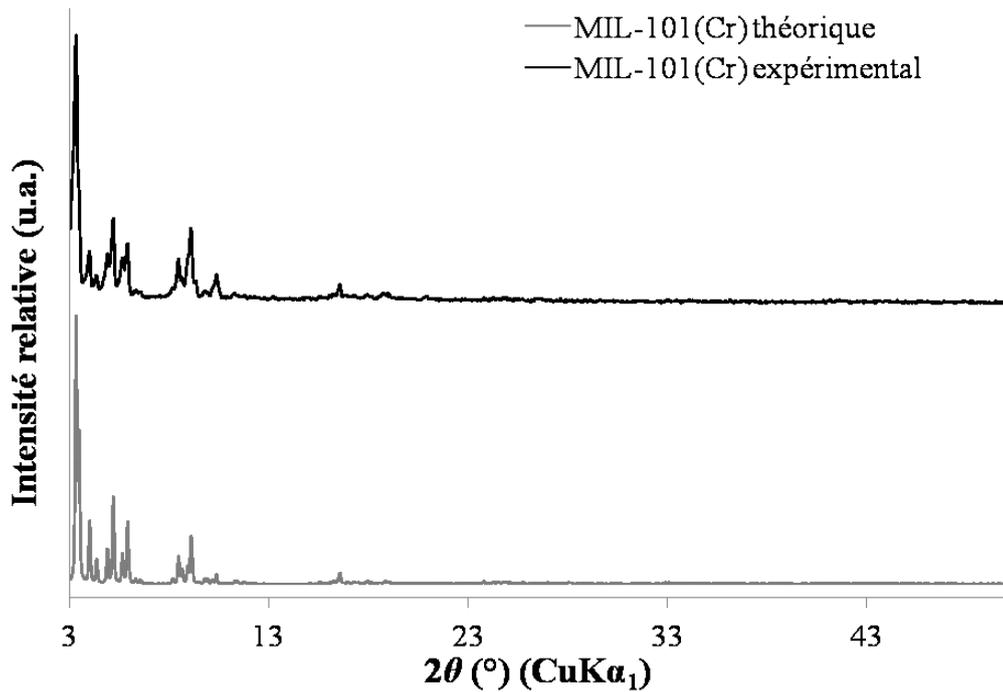


Figure A2-17 : Diffractogramme de rayons X du MOF MIL-101(Cr) expérimental activé comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 605510)

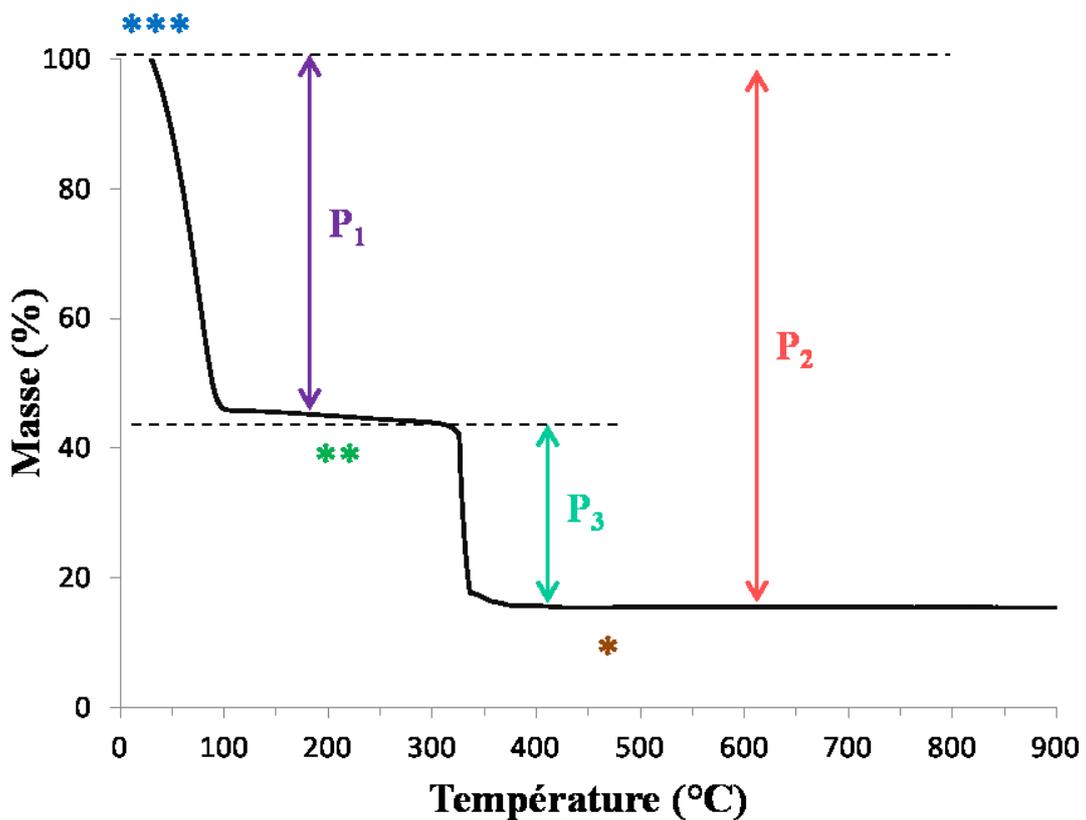


Figure A2-18 : Thermogramme du MOF MIL-101(Cr) activé
Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de 2 °C/min. L'échantillon a été conservé sous humidificateur (75,2 % d'humidité).

Tableau A2-2 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF MIL-101(Cr) activé

Formule MIL-101(Cr) hydraté (a)	$\text{Cr}_3\text{OF}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ***
Formule MIL-101(Cr) déshydraté (a)	$\text{Cr}_3\text{OF}(\text{bdc})_3$ **
Formule MIL-101(Cr) dégradé totalement	Cr_2O_3 *
Perte P_1 entre 30 et 275 °C (%)	55,8
Perte P_2 entre 30 et 800 °C (%)	84,5
Perte P_3 entre 275 et 800 °C (%) (b)	65,0
Perte P_3 théorique (%) (c)	66,6

- (a) Formules théoriques issues de la référence.[7]
 (b) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
 (c) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II.

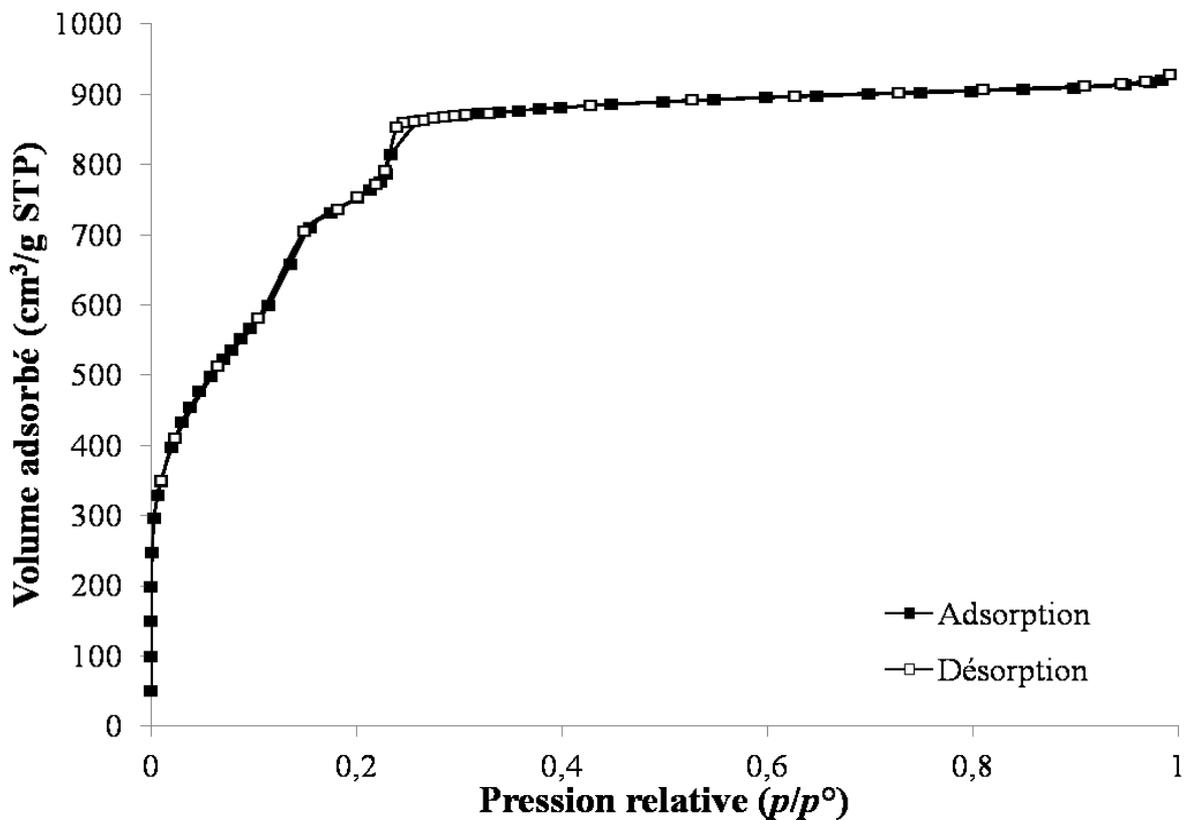


Figure A2-19 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF MIL-101(Cr) activé

L'activation a été réalisée à 150 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 12 heures.

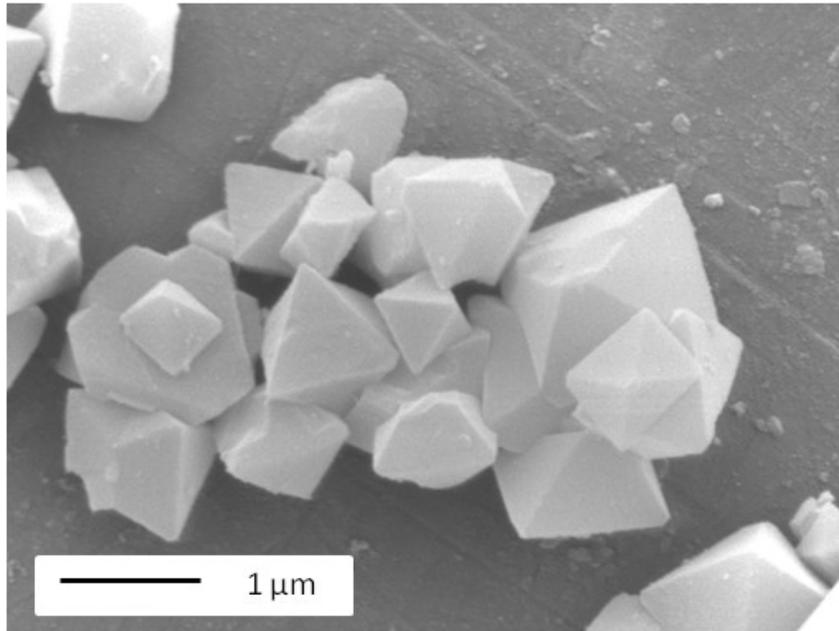


Figure A2-20 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF MIL-101(Cr) activé

2.3) MOF UiO-66(Zr)

2.3.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de MOF **UiO-66(Zr)** ont été préparés selon le protocole décrit par Katz *et al.*[8]

La composition molaire de départ est la suivante :

1,00 ZrCl₄ ; 23,0 HCl ; 1,42 H₂bdc ; 357 DMF ; 78,2 H₂O

Avec, H₂bdc : acide téréphtalique et DMF : *N,N*-diméthylformamide

Ce protocole consiste à mélanger dans un flacon en verre le chlorure de zirconium (> 99,5 %, Alfa Aesar[®]), 1/3 de la quantité totale de DMF (> 99,8 %, Sigma-Aldrich[®]), la totalité de l'acide chlorhydrique (37,3 %, Sigma-Aldrich[®]). L'acide téréphtalique (100 %, Fluka Chemika[®]) et les 2/3 restants de la quantité totale de DMF sont ensuite ajoutés et homogénéisés sous ultrasons. Le flacon en verre est placé à 80 °C durant 24 heures. Le solide (brut de synthèse) est ensuite récupéré par microfiltration. Il est par la suite lavé au DMF puis à l'éthanol pour obtenir le produit brut de synthèse. Ce produit est activé par deux immersions au DMF, avec un rapport massique solide/liquide de 1/28, à 100 °C durant 3 heures chacune, suivies de quatre immersions dans du méthanol, avec un rapport massique solide/liquide de 1/49, à température ambiante durant 3 heures.

Au final, un peu moins de 800 mg de produit activé ont été obtenus ce qui a été suffisant pour réaliser l'ensemble des tests de caractérisation et d'adsorption.

Les caractérisations ont été réalisées sur le matériau brut de synthèse et le matériau activé. Seules les caractérisations sur le matériau activé sont présentées dans la partie suivante.

2.3.2) Caractérisations

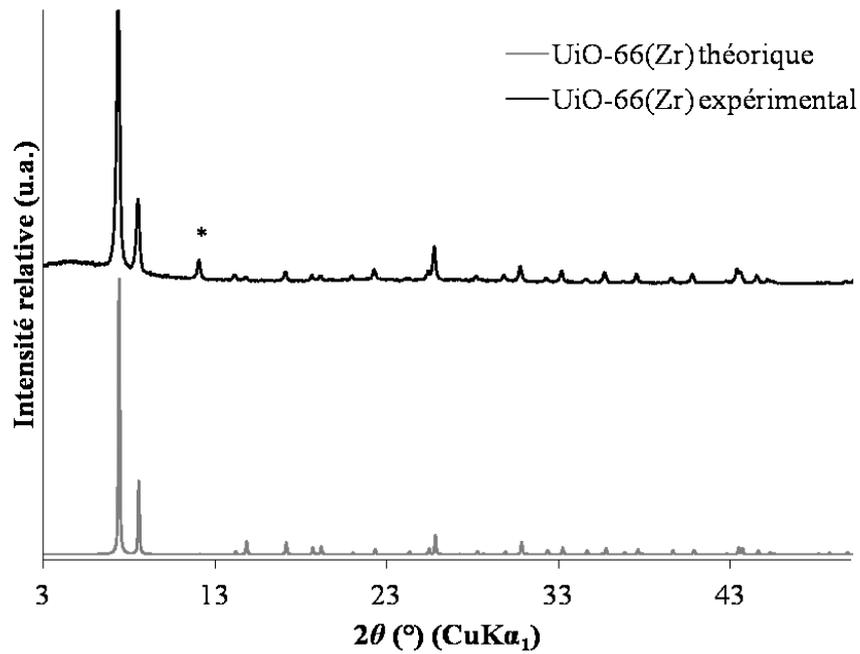


Figure A2-21 : Diffractogramme de rayons X du MOF **UiO-66(Zr)** activé expérimental comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 733458)

Le pic mis en évidence (*) sur le diffractogramme expérimental ($11,9^\circ 2\theta$) est également présent sur le diffractogramme théorique. Celui-ci n'est pas visible sur ce dernier en raison d'une intensité très faible.

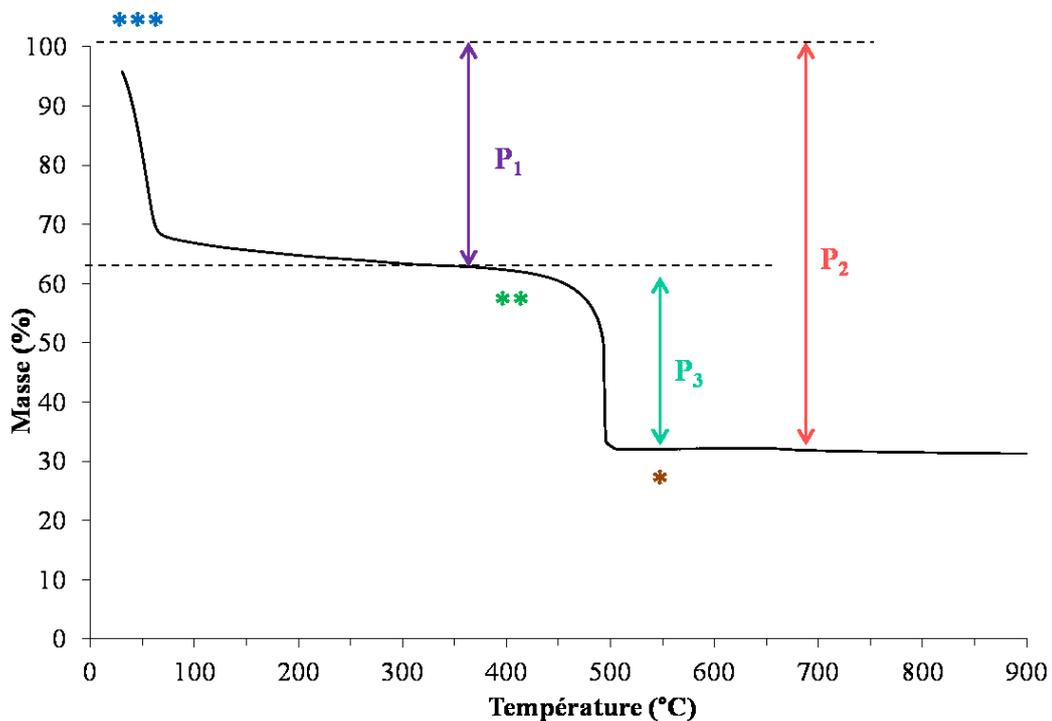


Figure A2-22 : Thermogramme du MOF **UiO-66(Zr)** activé

Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. L'échantillon a été conservé sous atmosphère ambiante.

Tableau A2-3 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF **UiO-66(Zr)** activé

Formule UiO-66(Zr) hydraté (a)	$Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6 \cdot x H_2O$ ***
Formule UiO-66(Zr) déshydraté (a)	$Zr_6O_6(bdc)_6$ **
Formule UiO-66(Zr) dégradé totalement	ZrO_2 *
Perte P_1 entre 30 et 350 °C (%)	37,1
Perte P_2 entre 30 et 800 °C (%)	68,6
Perte P_3 entre 350 et 800 °C (%) (b)	50,0
Perte P_3 théorique (%) (c)	54,6

- 2.1) Formules théoriques issues de la référence.[8]
 2.2) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
 2.3) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II.

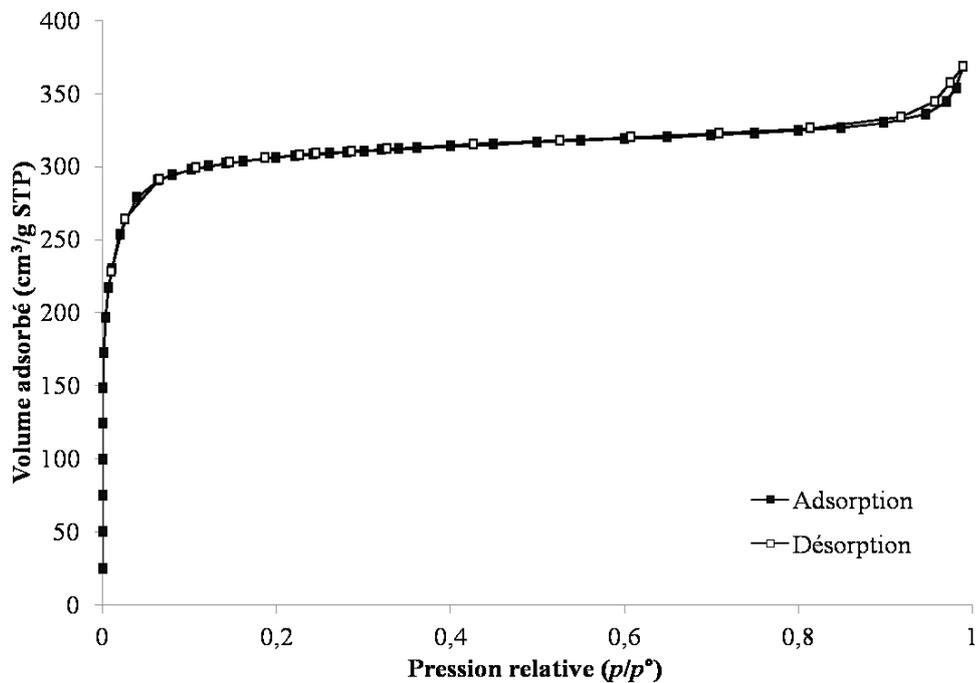


Figure A2-23 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF **UiO-66(Zr)** activé

L'activation a été réalisée à 200 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 12 heures.

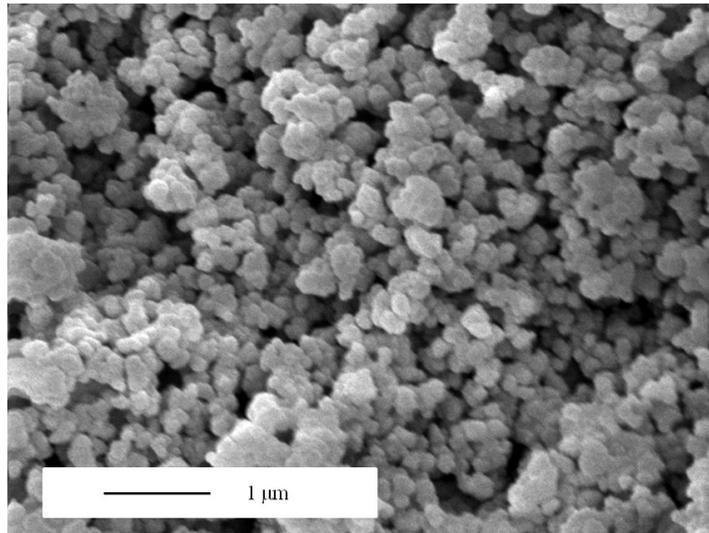


Figure A2-24 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF **UiO-66(Zr)** activé

2.4) MOF UiO-67(Zr)

2.4.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de MOF **UiO-67(Zr)** ont été préparés selon le protocole présenté dans la thèse de Hervé Feuchter.[9]

La composition molaire de départ est la suivante :

1,00 $ZrCl_4$; 1,16 HCl ; 0,90 H_2bpd c ; 596,94 DMF ; 13,76 PhCOOH ; 3,95 H_2O

Avec, H_2bpd c : acide 4,4'-biphenyldicarboxylique, PhCOOH : acide benzoïque et DMF : N,N-diméthylformamide

Ce protocole consiste à mélanger dans un flacon en verre le DMF (> 99,8 %, Sigma-Aldrich®) avec l'acide 4,4'-biphenyldicarboxylique (> 98 %, Acros Organics®) puis d'ajouter le chlorure de zirconium (> 99,5 %, Alfa Aesar®), l'acide chlorhydrique (37,3 %, Sigma-Aldrich®) et l'acide benzoïque (99 %, Alfa Aesar) et homogénéisés sous ultrasons. Le flacon en verre est placé à 100 °C durant 48 heures. Le solide (brut de synthèse) est ensuite récupéré par microfiltration. Il est par la suite lavé au DMF puis à l'éthanol pour obtenir le produit brut de synthèse. Ce produit est activé par trois immersions dans le DMF, avec un rapport massique solide/liquide de 1/62, à 100 °C durant 24 heures chacune, suivies d'une immersion dans l'acétone, avec un rapport massique solide/liquide de 1/54, à température ambiante durant 24 heures.

Au final, un peu moins de 480 mg de produit activé ont été obtenus. Cela n'était pas suffisant, deux nouvelles synthèses ont ainsi été réalisées dans exactement les mêmes conditions. Ces deux nouvelles synthèses ont montrées une très bonne reproductibilité aux niveaux des caractérisations permettant de mélanger les produits obtenus. Ainsi, au total, 1,5 g de produit activé était disponible.

Les caractérisations ont été réalisées sur le matériau brut de synthèse et le matériau activé. Seules les caractérisations sur le matériau activé sont présentées dans la partie suivante.

2.4.2) Caractérisations

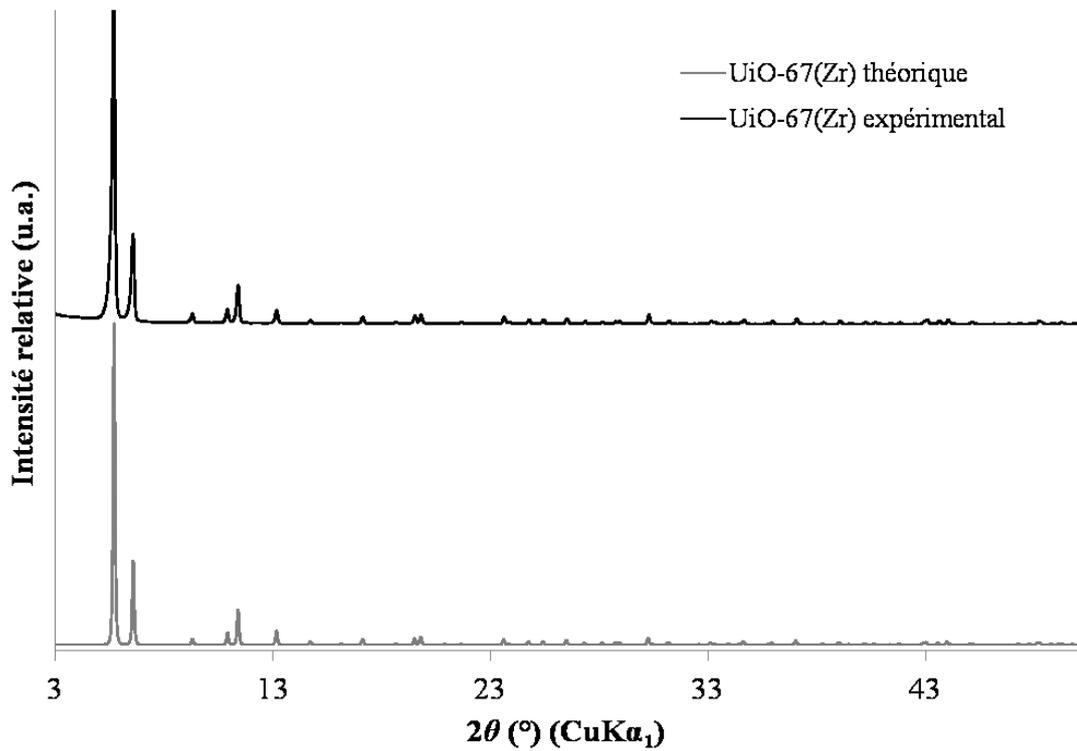


Figure A2-25 : Diffractogramme de rayons X du MOF UiO-67(Zr) activé comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 889530)

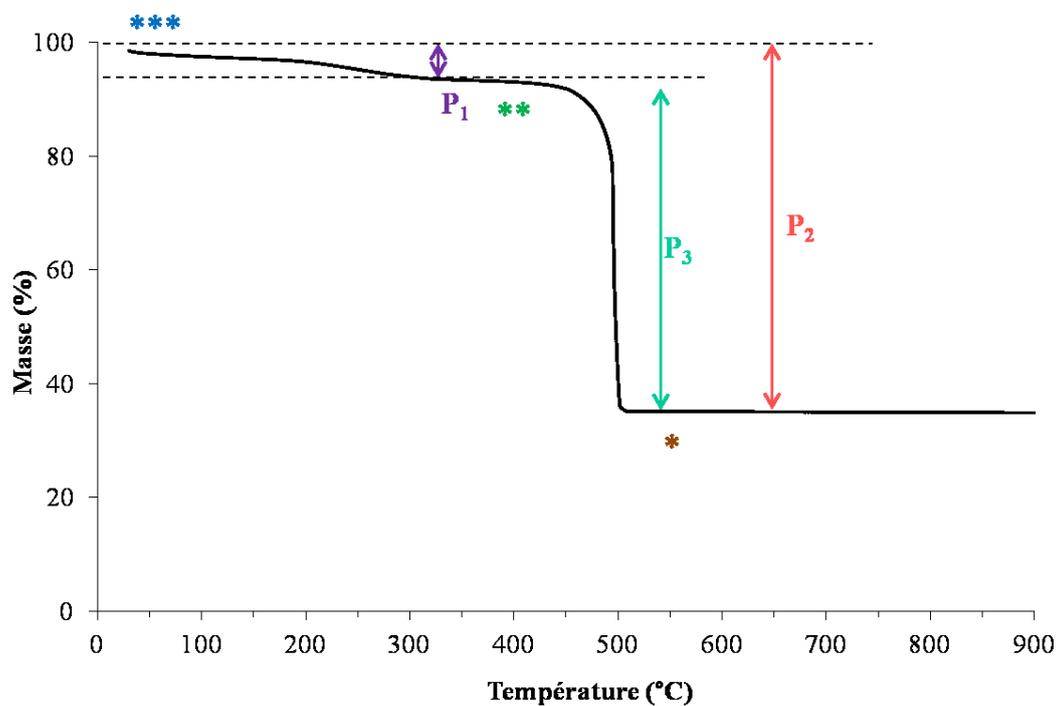


Figure A2-26 : Thermogramme du MOF UiO-67(Zr) activé
Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de 2 °C/min. L'échantillon a été conservé sous atmosphère ambiante.

Tableau A2-4 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF **UiO-67(Zr)** activé

Formule UiO-67(Zr) hydraté (a)	$Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6 \cdot x H_2O$ ***
Formule UiO-67(Zr) déshydraté (a)	$Zr_6O_6(bpdc)_6$ **
Formule UiO-67(Zr) dégradé totalement	ZrO_2 *
Perte P_1 entre 30 et 350 °C (%)	6,5
Perte P_2 entre 30 et 800 °C (%)	65,0
Perte P_3 entre 350 et 800 °C (%) (b)	62,6
Perte P_3 théorique (%) (c)	64,5

- (a) Formules théoriques issues de la référence.[8]
 (b) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
 (c) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II.

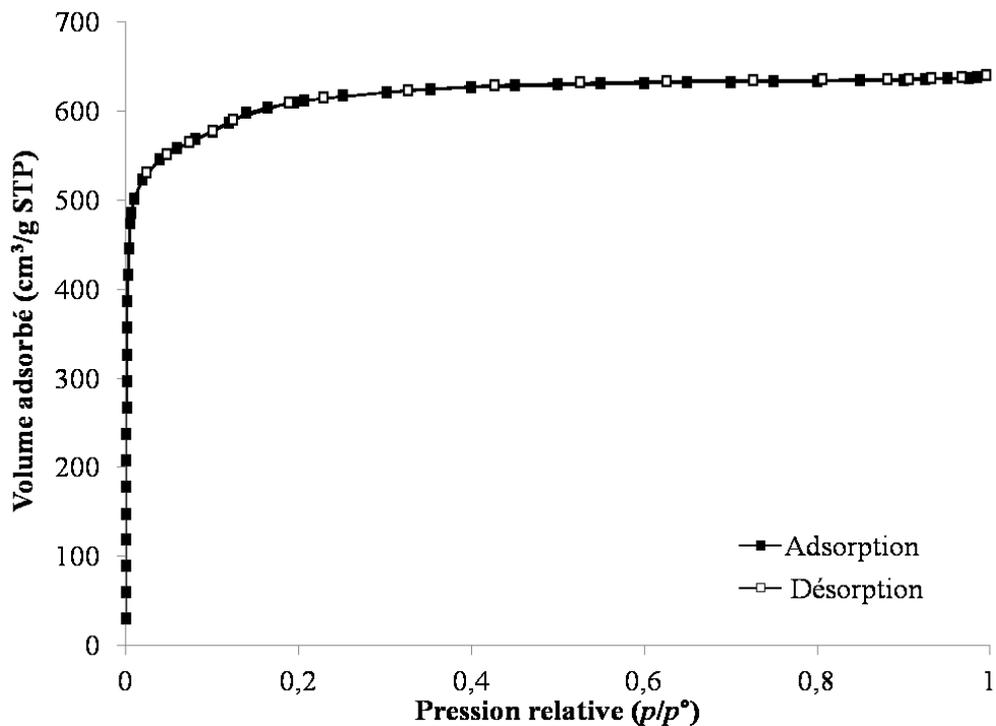


Figure A2-27 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF **UiO-67(Zr)** activé

L'activation a été réalisée à 200 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 12 heures.

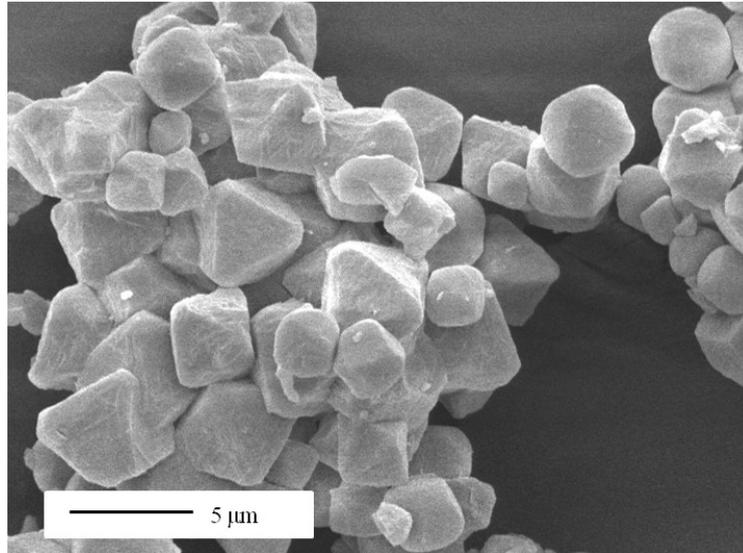


Figure A2-28 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF **UiO-67(Zr)** activé

2.5) MOF **UiO-67(Zr)_bpydc**

2.5.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** ont été préparés selon le protocole décrit par Zhang *et al.*[10]

La composition molaire de départ est la suivante :

1,00 ZrCl₄ ; 1,00 H₂bpydc ; 465 DMF ; 35,0 CH₃COOH ; 8,00 H₂O

Avec, H₂bpydc : acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique, DMF : *N,N*-diméthylformamide et CH₃COOH : acide acétique

Ce protocole consiste à mélanger dans un flacon en verre l'acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique (100 %, Sigma-Aldrich®) et le DMF (> 99,8 %, Sigma-Aldrich®) puis d'ajouter le chlorure de zirconium (> 99,5 %, Alfa Aesar®), l'acide acétique (100 %, Fisher Chemicals®) et l'eau dé-ionisée sous ultrasons. Le flacon en verre est placé à 120 °C durant 120 heures. Le solide (brut de synthèse) est ensuite récupéré par centrifugation. Il est par la suite lavé à l'éthanol pour obtenir le produit brut de synthèse. Ce produit est activé par cinq immersions dans le DMF, avec un rapport massique solide/liquide de 1/62, à 100 °C durant 24 heures chacune, suivies de deux immersions dans l'acétonitrile, avec un rapport massique solide/liquide de 1/54, à température ambiante durant 24 heures.

Au final, un peu moins de 300 mg de produit activé ont été obtenus. Cela n'était pas suffisant, une nouvelle synthèse a été réalisée dans exactement les mêmes conditions et à permis l'obtention de 340 mg supplémentaires.

Problèmes rencontrés durant les activations :

- La sonication réalisée durant les phases d'immersion dans le DMF et à l'acétonitrile entraîne une dégradation (mise en évidence par DRX) du produit.
- La synthèse a été réalisée deux fois supplémentaires pour avoir plus de quantité de produits mais ces synthèses n'ont pas été concluantes en terme de pureté de produit final. En effet, des pics d'impuretés non identifiées (vers 6, 7 et 10° en 2θ) sont observés en DRX.

Les caractérisations ont été réalisées sur le matériau brut de synthèse et le matériau activé. Seules les caractérisations sur le matériau activé sont présentées dans la partie suivante.

2.5.2) Caractérisations

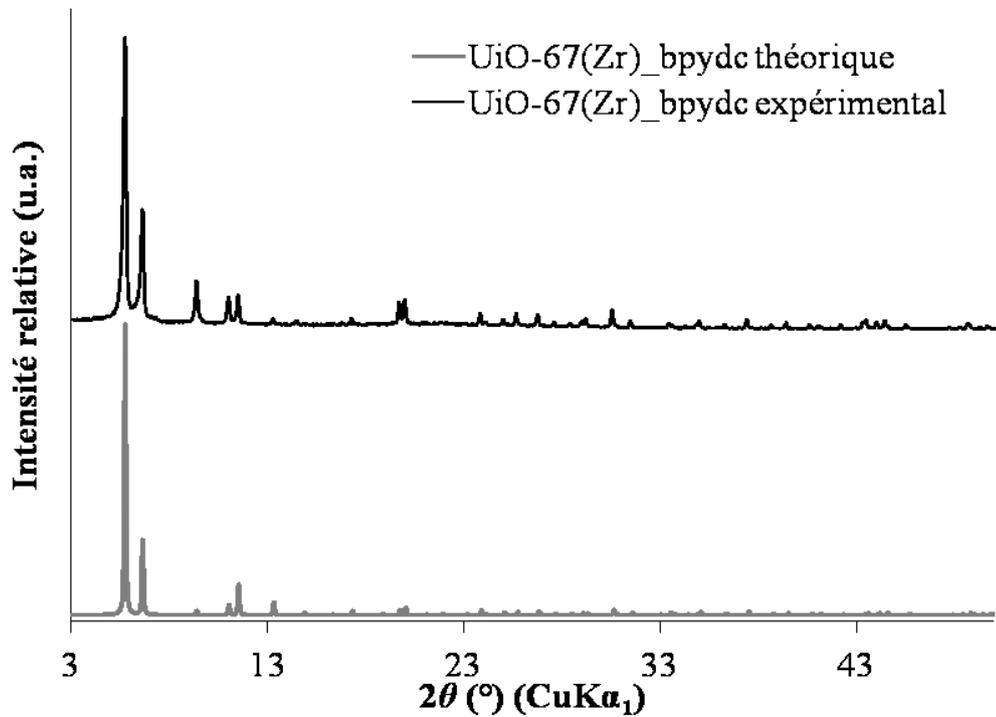


Figure A2-29 : Diffractogramme de rayons X du MOF UiO-67(Zr)_bpydc activé comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 968930)

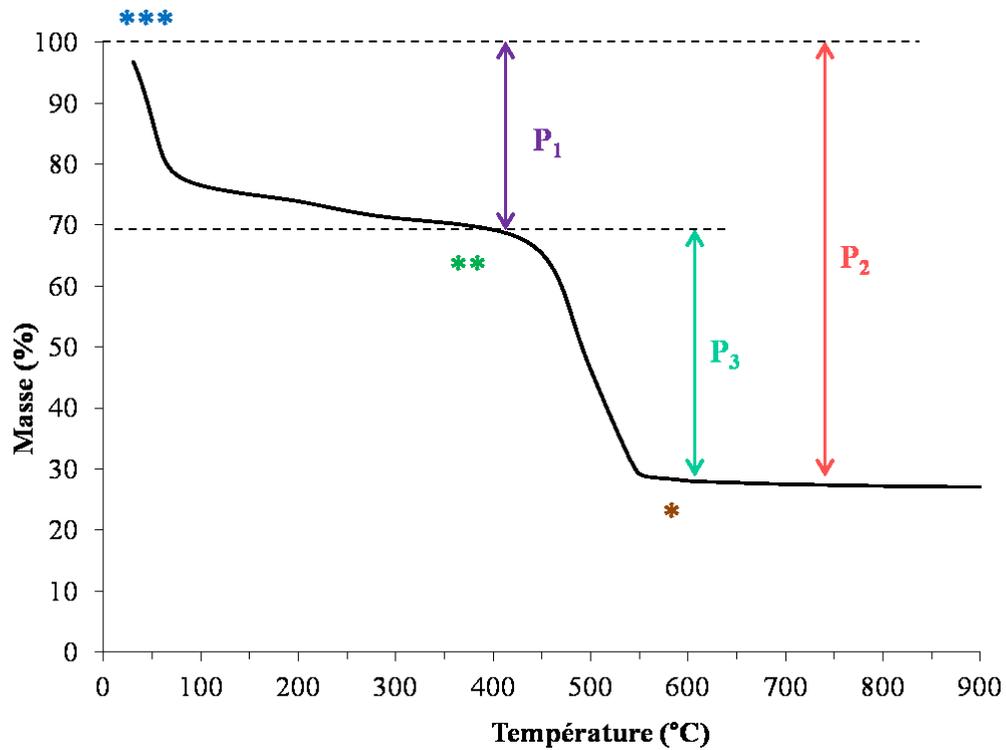


Figure A2-30 : Thermogramme du MOF UiO-67(Zr)_bpydc activé

Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de 2 °C/min. L'échantillon a été conservé sous atmosphère ambiante.

Tableau A2-5 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** activé

Formule UiO-67(Zr)_bpydc hydraté (a)	$Zr_6O_4(OH)_4(bpydc)_6 \cdot x H_2O$ ***
Formule UiO-67(Zr)_bpydc déshydraté (a)	$Zr_6O_6(bpydc)_6$ **
Formule UiO-67(Zr)_bpydc dégradé Totalement	ZrO_2 *
Perte P_1 entre 30 et 400 °C (%)	30,8
Perte P_2 entre 30 et 800 °C (%)	72,8
Perte P_3 entre 400 et 800 °C (%) (b)	60,7
Perte P_3 théorique (%) (c)	64,7

- (a) Formules théoriques issues de la référence.[8]
 (b) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
 (c) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II

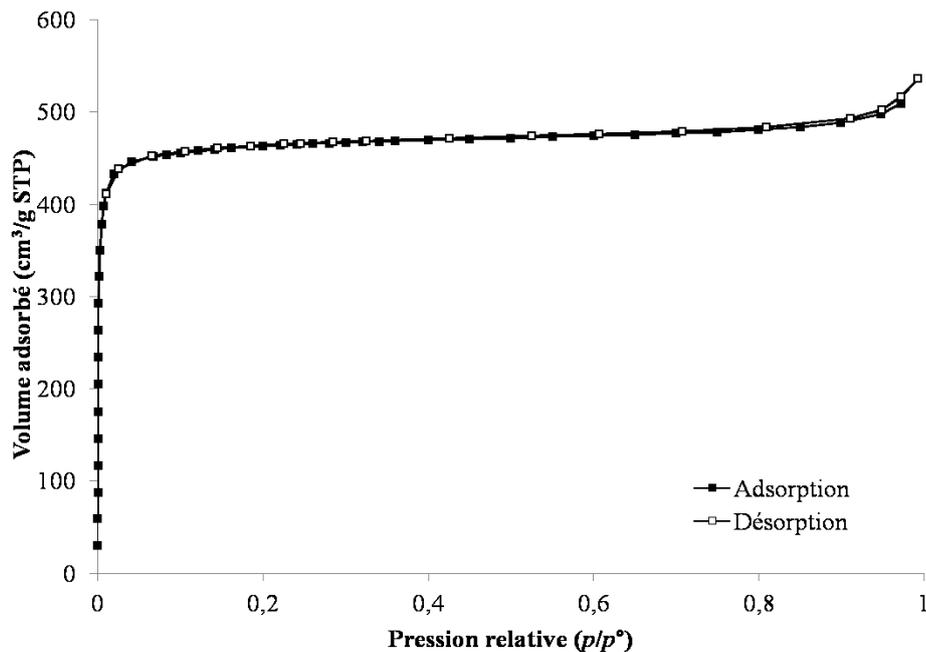


Figure A2-31 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** activé
 L'activation a été réalisée à 200 °C sous vide ($\sim 10^{-6}$ bar) pendant 12 heures.

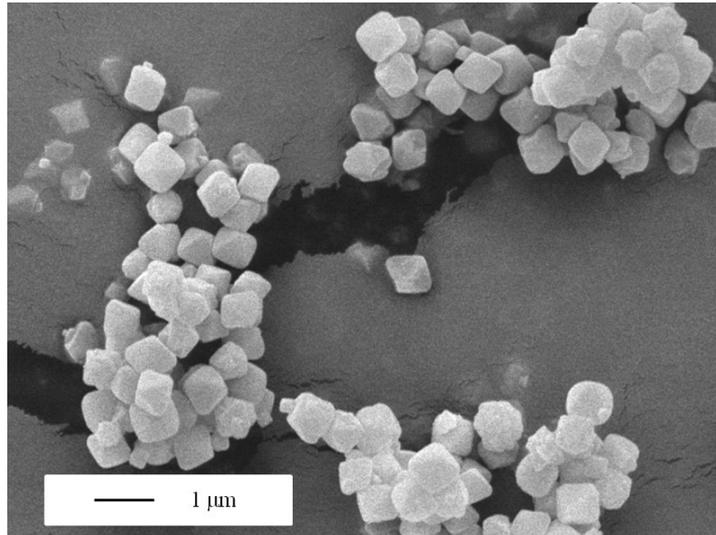


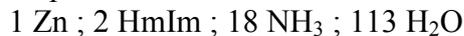
Figure A2-32 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF **UiO-67(Zr)_bpydc** activé

2.6) MOF ZIF-8(Zn)

2.6.1) Protocole de synthèse

Les cristaux de MOF **ZIF-8(Zn)** ont été préparés selon le mode opératoire décrit par He *et al.* [11]

La composition molaire de départ est la suivante :



Avec, HmIm : 2-méthylimidazole

Ce protocole consiste à dissoudre dans un ballon, le 2-méthylimidazole (98 %, ABCr[®]) dans l'ammoniaque (33 %, Sigma-Aldrich[®]) sous agitation à 300 tr/min pendant 15 minutes à température ambiante. Le nitrate de zinc hexahydraté (> 99 %, Sigma-aldrich[®]) sont dissous dans l'eau dé-ionisée sous agitation dans un bécher à 100 tr/min pendant 3 minutes. La seconde solution est rapidement ajoutée à la première (formation immédiate d'un précipité blanc). L'agitation est poursuivie à 250 tr/min pendant 10 minutes. Le solide (brut de synthèse) est récupéré par filtration sur filtre Büchner et lavé à l'eau dé-ionisée pour obtenir le produit brut de synthèse. Le matériau est ensuite activé par six immersions successives dans du méthanol, avec un rapport solide/liquide de 355/1 (en masse), sous agitation à 250 tr/min durant 3 heures chacune.

Au final, environ 500 mg de produit activé ont été obtenus, ce qui a été suffisant pour réaliser l'ensemble des tests de caractérisation et d'adsorption.

Les caractérisations ont été réalisées sur le matériau brut de synthèse et le matériau activé. Seules les caractérisations sur le matériau activé sont présentées ci-dessous.

2.6.2) Caractérisations

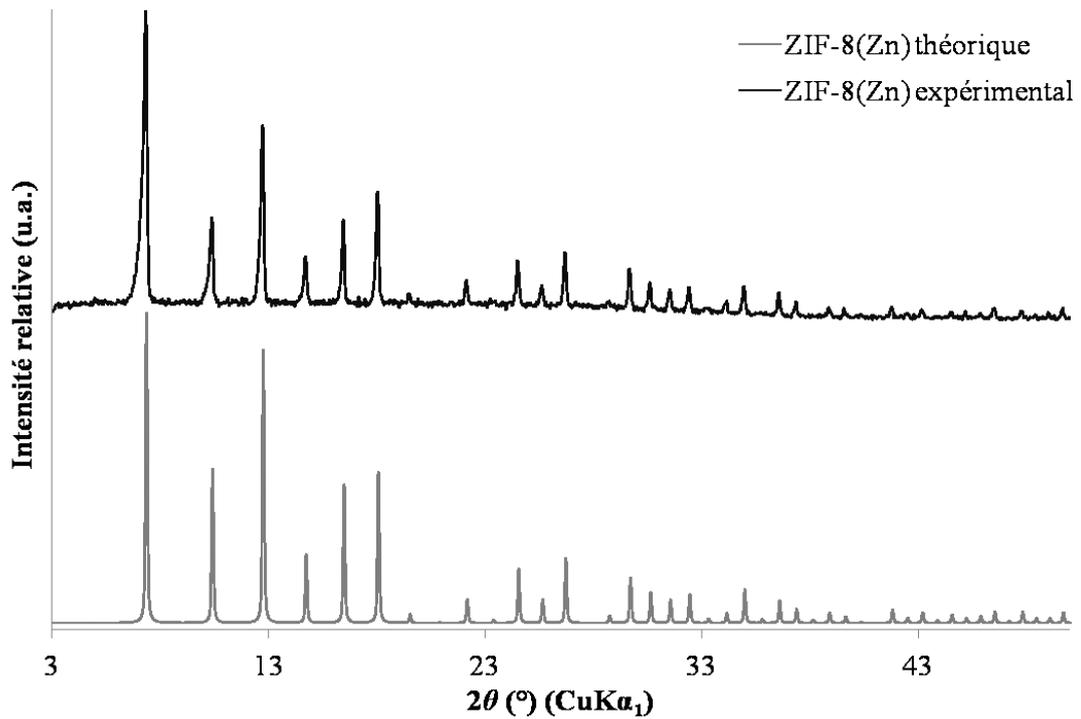


Figure A2-33 : Diffractogramme de rayons X du MOF ZIF-8(Zn) expérimental activé comparé avec le diffractogramme théorique (CCDC 906745)

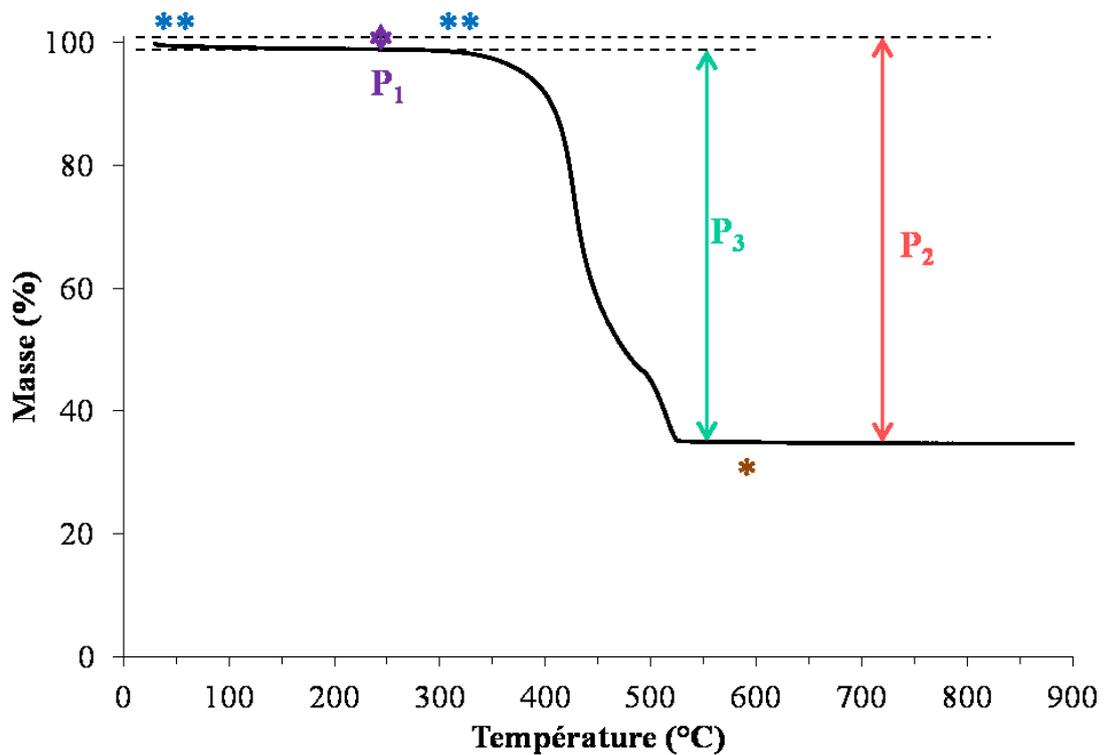


Figure A2-34 : Thermogramme du MOF ZIF-8(Zn) activé
Les analyses sont réalisées sous air avec un pas de 2 °C/min. L'échantillon a été conservé sous atmosphère ambiante.

Tableau A2-6 : Pertes de masse et informations déduites du thermogramme du MOF ZIF-8(Zn) activé

Formule ZIF-8(Zn) (a)	Zn(mIm) ₂ **
Formule ZIF-8(Zn) dégradé totalement (a)	ZnO *
Perte P ₁ entre 30 et 250 °C (%)	1,1
Perte P ₂ entre 30 et 800 °C (%)	65,1
Perte P ₃ entre 250 et 800 °C (%) (b)	64,7
Perte P ₃ théorique (%) (c)	64,2

- (a) Formule théorique issue de la référence.[11]
 (b) Calculée suivant l'Equation II-3 du chapitre II.
 (c) Calculée suivant l'Equation II-2 du chapitre II.

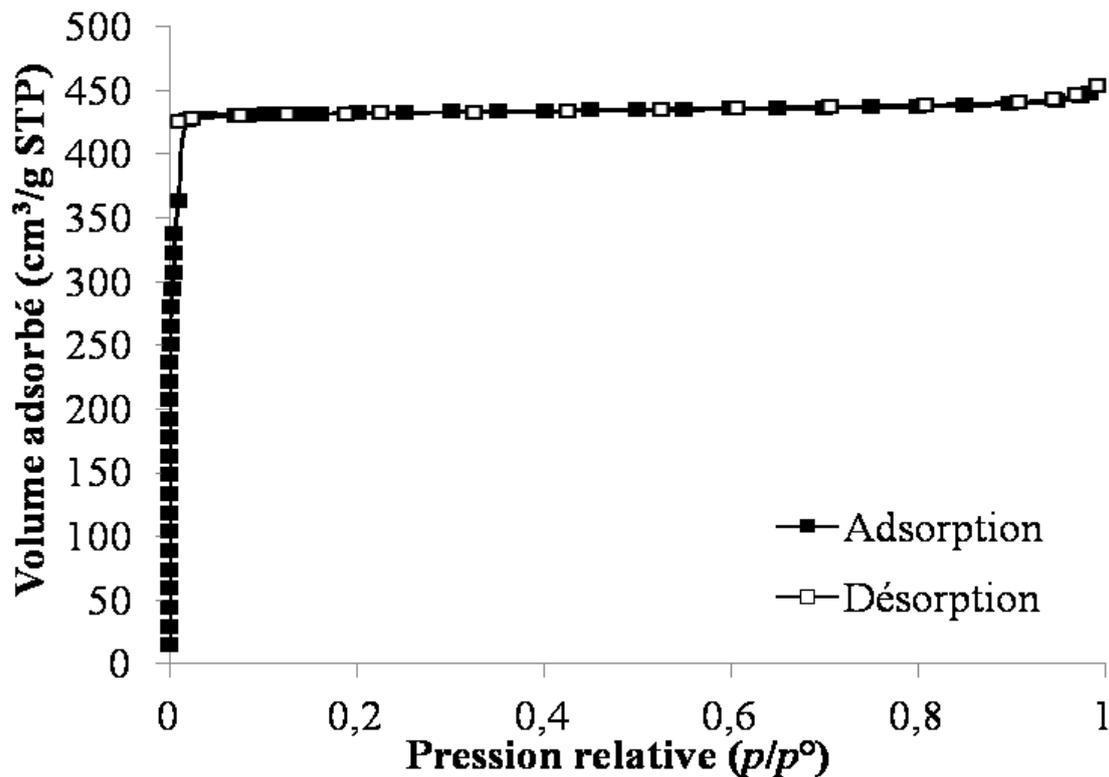


Figure A2-35 : Isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K du MOF ZIF-8(Zn) activé

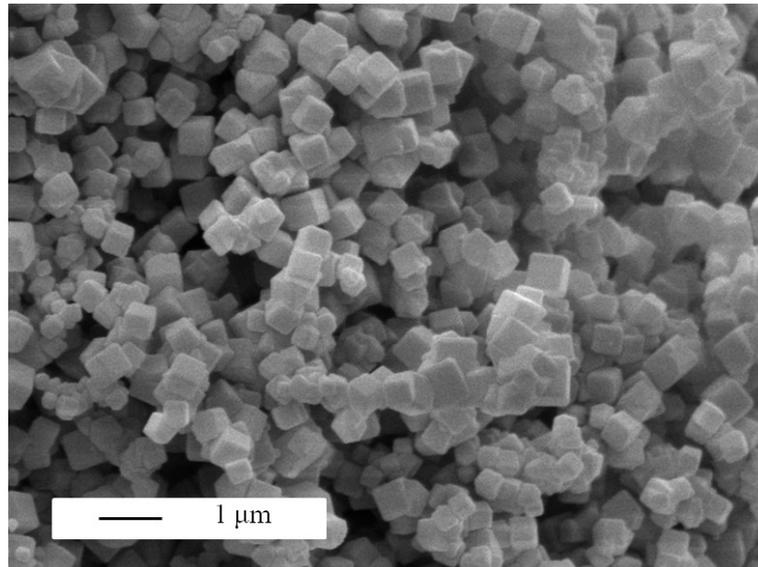


Figure A2-36 : Cliché de microscopie électronique à balayage du MOF **ZIF-8(Zn)** activé

3) Références bibliographiques

- [1] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, p. 5616-5624, 2010.
- [2] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J. L. Guth, P. Schulz, *Zeolites*, vol. 15, p. 90-96, 1995.
- [3] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, vol. 10, p. 546-552, 1990.
- [4] M. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2137-2145, 1998.
- [5] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.*, p. 959-961, 2006.
- [6] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, p. 1537-1552, 2009.
- [7] S. H. Jung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 121-124, 2007.
- [8] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon., P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 9449-9451, 2013.
- [9] H. Feuchter, Thèse soutenue à l'Université de Bourgogne, 2015.
- [10] Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, L. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, vol. 51, p. 14732-14734, 2015.
- [11] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 184, p. 55-60, 2014.

Annexe 3

Profils de concentration obtenus lors des campagnes
de prélèvement sur site

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

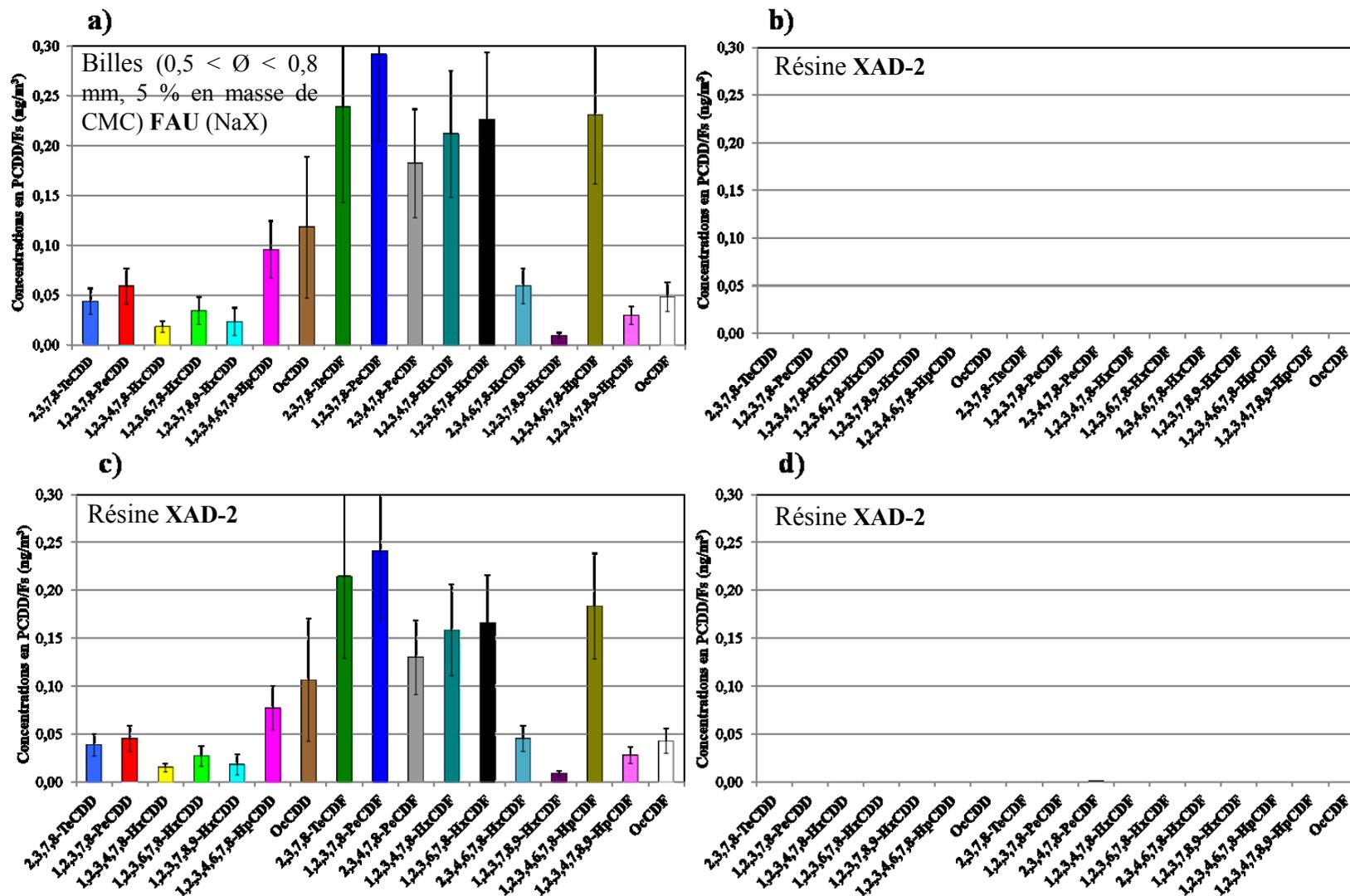


Figure A3-1 : Profils de concentrations des congénères toxiques de dioxines/furanes :

a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,5 < Ø < 0,8 mm, 5 % en masse de CMC), b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm), c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm), d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm)

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

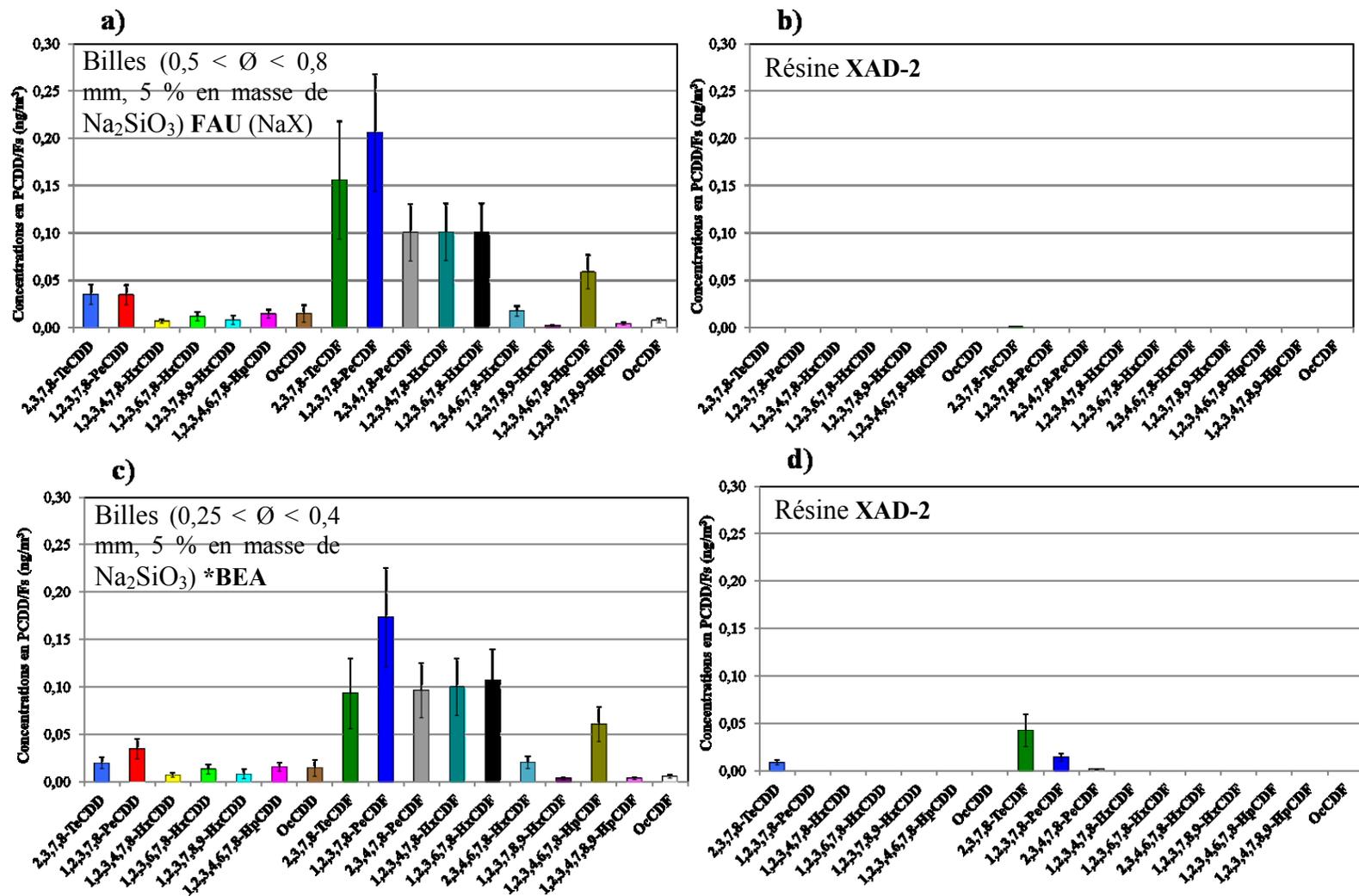


Figure A3-2 : Profils de concentration des congénères toxiques de dioxines/furanes :

- a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,25 < Ø < 0,4 mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃),
- b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm),
- c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant les billes de zéolithe de type *BEA (0,25 < Ø < 0,4 mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃),
- d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm)

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

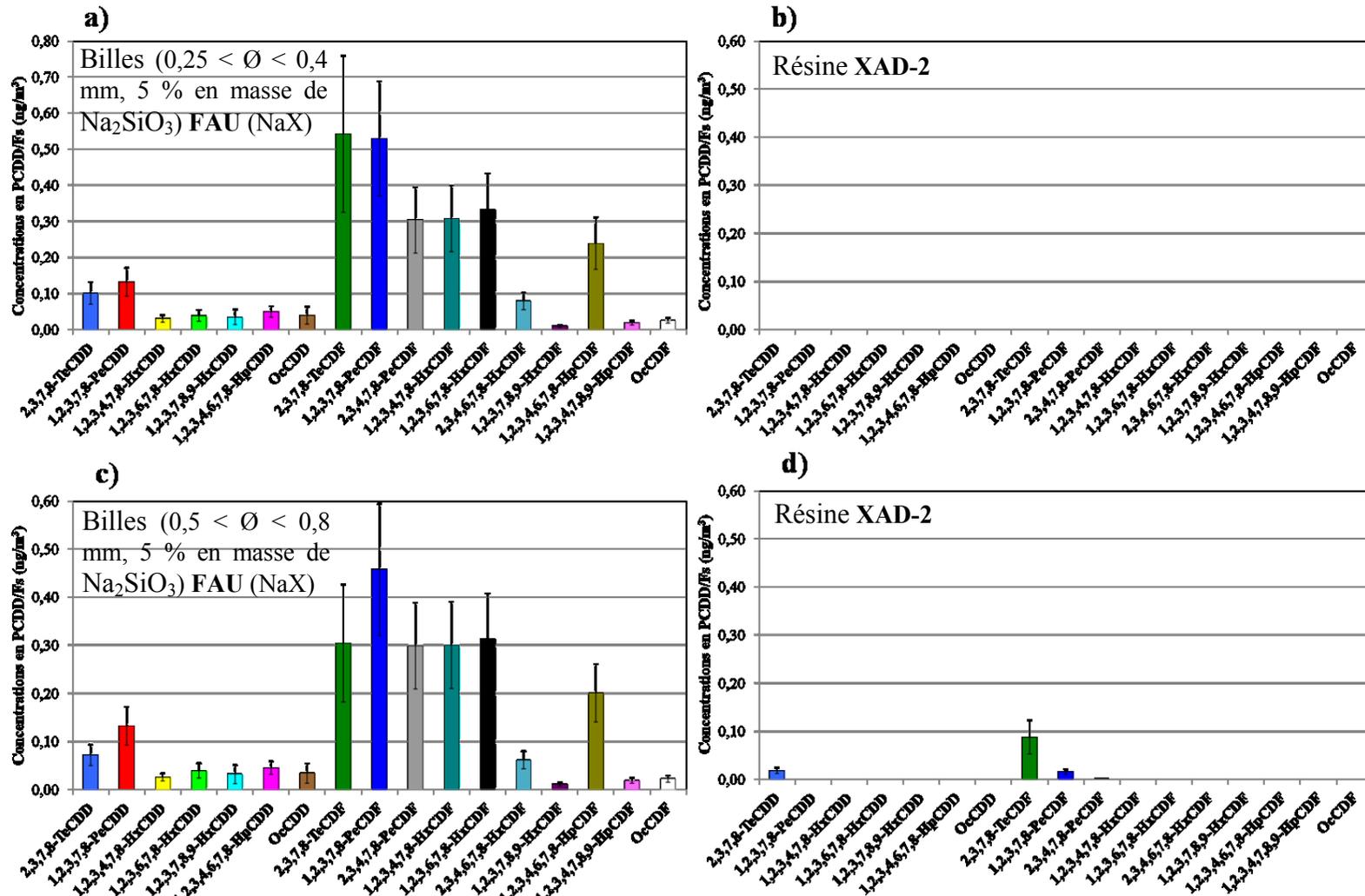


Figure A3-3: Profils de concentration des congénères toxiques de dioxines/furanes :

- a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,25 < Ø < 0,4 mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃),
- b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm),
- c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,5 < Ø < 0,8 mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃),
- d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 < Ø < 0,84 mm)

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

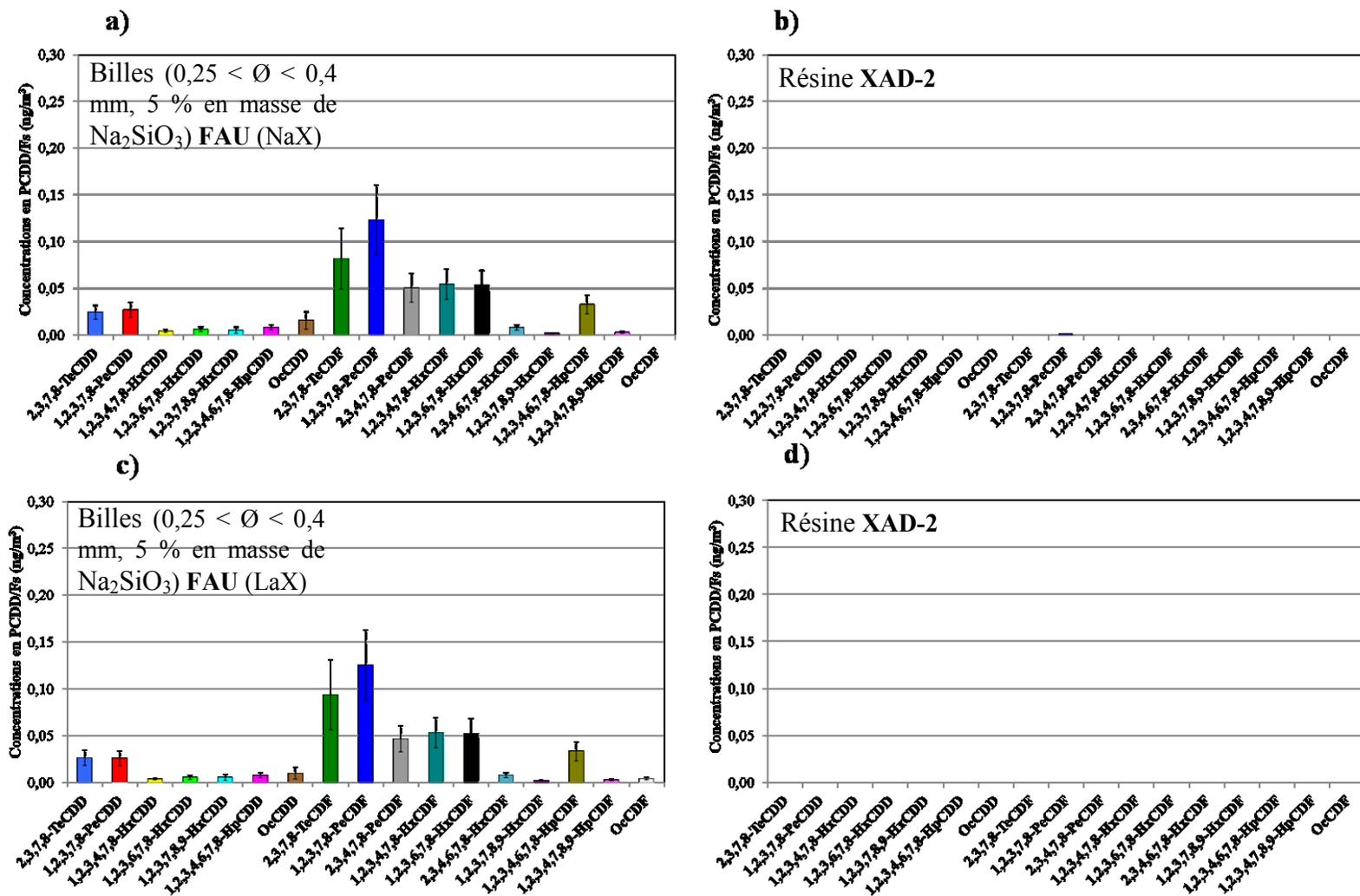


Figure A3-4 : Profils de concentration des congénères toxiques de dioxines/furanes :

- a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,25 $\lt; \mathit{O}$ $\lt; 0,4$ mm, 5 % en masse de - b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 (0,25 $\lt; \mathit{O}$ $\lt; 0,84$ mm),
- c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant les billes de zéolithe de type FAU (- d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 $\lt; \mathit{O}$ $\lt; 0,84$ mm)

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

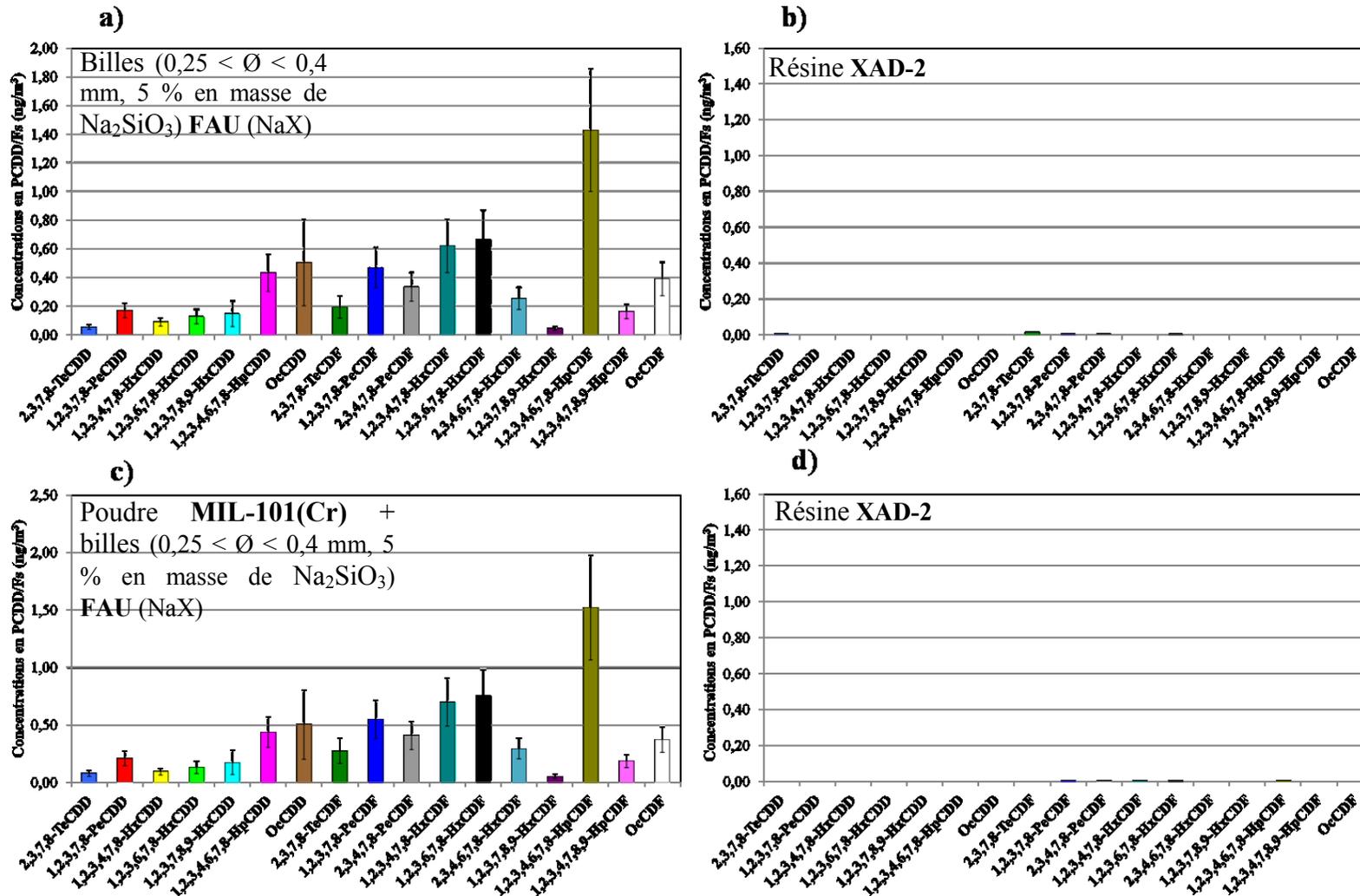


Figure A3-5 : Profils de concentration des congénères toxiques de dioxines/furanes :

- a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm, 5 % en masse de Na_2SiO_3),
- b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 ($0,25 < \varnothing < 0,84$ mm), c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant 5 g de MOF MIL-101(Cr) sous forme de poudre dispersée dans 25 g de billes de zéolithe de type FAU ($0,25 < \varnothing < 0,4$ mm, 5 % en masse de Na_2SiO_3),
- d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 ($0,25 < \varnothing < 0,84$ mm)

Annexe 3 : Profils de concentration obtenus lors des campagnes de prélèvement sur site

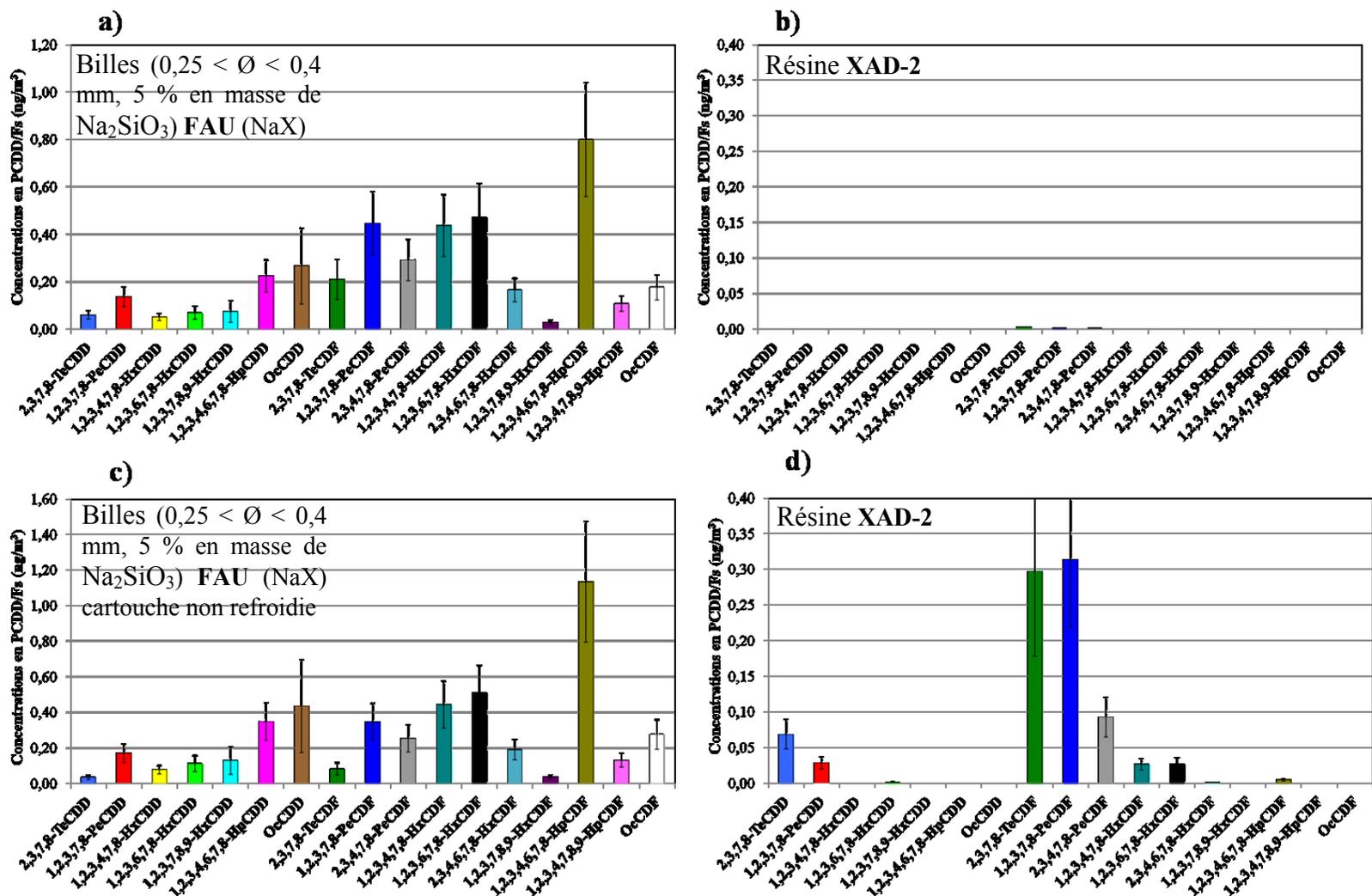


Figure A3-6 : Profils de concentration des congénères toxiques de dioxines/furanes :

a) cartouche d'étude de la ligne 1 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,25 \varnothing <math>< 0,4</math> mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃) refroidie par circulation d'eau (2-3 °C), b) cartouche de garde de la ligne 1 contenant la résine XAD-2 (0,25 \varnothing <math>< 0,84</math> mm), c) cartouche d'étude de la ligne 2 contenant les billes de zéolithe de type FAU : NaX (0,25 \varnothing <math>< 0,4</math> mm, 5 % en masse de Na₂SiO₃) non refroidie (température externe mesurée = 31-32 °C), d) cartouche de garde de la ligne 2 contenant la résine XAD-2 (0,25 \varnothing <math>< 0,84</math> mm)

Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d'adsorption de dioxines/furanes

La protection de l'environnement et de la santé humaine représente une préoccupation éthique et scientifique primordiale. Les dioxines/furanes, produits, entre autres, par les processus d'incinération de déchets, font partie des polluants les plus dangereux de par leur stabilité et leur faculté à être bio-accumulés. Les polychlorobenzènes sont souvent référencés comme molécules modèles de ces composés et seront utilisés en tant que tels dans ces travaux de thèse. Grâce à leurs structures microporeuses organisées qui leur confèrent de remarquables capacités d'adsorption, les zéolithes et les Metal-Organic Frameworks (MOFs) représentent des matériaux de choix pour piéger ces polluants organiques. Leur mise en forme sous forme de billes par exemple offre l'avantage de s'affranchir de problèmes tels que le colmatage ou les pertes de charges trop importantes pouvant apparaître pour une application à l'échelle industrielle. C'est pourquoi, cette thèse vise à élaborer et caractériser des adsorbants zéolithiques et de type MOF, de les mettre en forme et d'étudier leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis de polychlorobenzènes/dioxines/furanes.

L'ensemble des zéolithes et MOFs ont été sélectionnés et préparés de sorte à optimiser leurs caractéristiques structurales, texturales et morphologiques pour les applications ciblées. Une étude sur la mise en forme de la zéolithe de type FAU a conduit à l'élaboration de billes présentant de bonnes propriétés mécanique et d'adsorption. Les différentes mesures d'adsorption de polychlorobenzènes/dioxines/furanes en phases gaz et liquide ont permis de mettre en évidence les meilleurs matériaux pour l'adsorption sélective de ces polluants à l'émission d'usines d'incinération de déchets.

Mots clés : zéolithes, MOFs, dioxines/furanes, polychlorobenzènes, mise en forme, adsorption

Development of porous materials and study of their adsorption properties for dioxins/furans

Environmental and human health protection is a scientific and ethical concern. Dioxin/furan compounds, produced from waste incineration process among other, are ones of the most dangerous pollutants due to their stability and ability to bio-accumulate. Polychlorobenzenes are often referred as model molecules of these compounds and will be used as it in this PhD work. Thanks to their microporous organized structures which confer to them remarkable adsorption capacities, zeolites and Metal-Organic Frameworks (MOFs) are interesting materials to trap these organic pollutants. Their shaping as beads for example offer the advantage to overcome problems such as clogging or excessive pressure losses that can appear for an industrial application. Therefore, the aim of this PhD is to prepare and characterize zeolite and MOF, to shape them and to study their adsorption properties for polychlorobenzenes/dioxins/furans.

All zeolites and MOFs have been selected and prepared in order to optimize their structural, textural and morphological characteristics for the intended application. A study on the shaping of the FAU-type zeolite has allowed the development of beads with good mechanical and adsorption properties. The different polychlorobenzenes/dioxins/furans adsorption tests into gas and liquid phases allowed identifying the best solids for the selective adsorption of these pollutants in waste incineration plant emissions.

Key-words: zeolites, MOFs, dioxins/furans, polychlorobenzenes, shaping, adsorption
