



**HAL**  
open science

# Elaboration de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des ions strontium et césium en flux continu

Bilel Said

► **To cite this version:**

Bilel Said. Elaboration de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des ions strontium et césium en flux continu. Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT079 . tel-01628220

**HAL Id: tel-01628220**

**<https://theses.hal.science/tel-01628220>**

Submitted on 3 Nov 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.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

**Délivré par l'Université de Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences  
Chimiques ED459**

**Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt  
de Montpellier**

**Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

**Présentée par Bilel SAID**

**Elaboration de monolithes zéolithiques à  
porosité hiérarchique pour le piégeage des  
ions strontium et césium en flux continu**

**Soutenue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de**

Mme Bénédicte LEBEAU, Directrice de Recherche, IS2 Mulhouse	Rapporteur
M. Yannick POUILLOUX, Professeur des Universités, Université de Poitiers	Rapporteur
M. André AYRAL, Professeur des Universités, IEM Montpellier	Examineur
M. Yves BARRE, Docteur-Ingénieur, CEA Marcoule	Examineur
Mme Anne GALARNEAU, Directrice de Recherche, ICG Montpellier	Directeur de thèse
Mme Agnès GRANDJEAN, Directrice de Recherche, CEA Marcoule	Co-directeur de thèse





# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

**Délivré par l'Université de Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences  
Chimiques ED459**

**Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt  
de Montpellier**

**Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

**Présentée par Bilel SAID**

**Elaboration de monolithes zéolithiques à  
porosité hiérarchique pour le piégeage des  
ions strontium et césium en flux continu**

**Soutenu le 15 décembre 2015 devant le jury composé de**

Mme Bénédicte LEBEAU, Directrice de Recherche, IS2 Mulhouse	Rapporteur
M. Yannick POUILLOUX, Professeur des Universités, Université de Poitiers	Rapporteur
M. André AYRAL, Professeur des Universités, IEM Montpellier	Examineur
M. Yves BARRE, Docteur-Ingénieur, CEA Marcoule	Examineur
Mme Anne GALARNEAU, Directrice de Recherche, ICG Montpellier	Directeur de thèse
Mme Agnès GRANDJEAN, Directrice de Recherche, CEA Marcoule	Co-directeur de thèse









# Avant-propos



La thèse est une aventure de trois ans avec ses hauts et ses bas, ses découvertes, ses rencontres, ses bons et mauvais souvenirs, mais c'est surtout l'expérience d'une vie durant laquelle on apprend beaucoup de choses aussi bien sur soi que sur ce qui nous entoure. Tout le travail qui sera présenté clôture une expérience enrichissante à laquelle je souhaite joindre de nombreuses personnes que je remercie, en essayant de n'oublier personne.

Durant ces trois années j'ai assisté à deux passations de pouvoir, et à ce titre j'aimerais remercier successivement M. François Fajula et M. Jean-Marie Devoiselle pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier ainsi que M. Francesco Di Renzo et M. Didier Tichit pour m'avoir accueilli au sein de l'Equipe des Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé et m'avoir mis dans les meilleures conditions de travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme Bénédicte Lebeau et M. Yannick Pouilloux pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. De même, je remercie également M. André Ayrat d'avoir examiné ce travail et d'avoir présidé mon jury de thèse ainsi que M. Yves Barré pour avoir fait partie de ce jury.

Je remercie très vivement ma directrice de thèse Anne Galarneau, pour m'avoir fait confiance dès la fin de mon Master pour cette thèse, pour son implication dans le sujet, pour la liberté de travail qu'elle m'a donné, pour toute la science qu'elle m'a transmise et pour ses nombreux conseils souvent justes. Je mesure la chance qui m'a été donné de travailler avec toi, merci pour tout !

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse Agnès Grandjean avec qui c'était un plaisir de travailler et d'apprendre sur le thème du nucléaire. Merci de m'avoir permis d'intégrer l'Institut de Chimie Séparative et le CEA de Marcoule, ce fut une expérience très enrichissante. J'en profite pour joindre à ses remerciements M. Yves Barré, Virginie Frémy et Arnaud Villard pour leur aide lors de mes venues à Marcoule.

Je suis reconnaissant envers le LabEx CheMISyst pour le financement de cette thèse. J'en profite pour remercier M. Thomas Zemb et M. Stéphane Pellet-Rostaing pour l'organisation et l'animation des réunions d'avancement.

Je veux remercier Messieurs François Fajula et Francesco Di-Renzo dont j'ai eu la chance de profiter du savoir sur les zéolithes, ce qui m'a permis de solutionner bien des

problèmes. Toutes mes pensées vont également à Mme Annie Finiels envers qui je suis gré pour sa disponibilité quotidienne, mais aussi pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit. Un grand merci également à Nicolas Brun qui depuis son arrivée m'a permis de mieux gérer le déroulement de ma thèse. Je le remercie également pour la partie monolithe de carbone et pour les stagiaires qu'il m'a permis de co-encadrer. J'en profite donc pour remercier Marion Sode et Mohamed Baccour qui m'ont permis de bénéficier de manip supplémentaires.

Je tiens à remercier vivement Thomas Cacciaguerra pour la grande importance qu'il a eu dans la caractérisation de mes matériaux, c'est grâce à ton aide si je peux présenter plein d'images de microscopie. J'en profite pour joindre Didier Cot à ces remerciements. Je tiens à penser également à Jérémy Rodriguez qui a été tour à tour compagnon de paillasse, puis Mr Swagelok me permettant ainsi de pouvoir mettre en place mes montages en flux continu, mais surtout qui a été un adversaire footballistique coriace. Je remercie également Mourad Guermache pour m'avoir mis dans les meilleures conditions de travail au niveau informatique aussi bien pour la rédaction que pour l'utilisation des appareils.

Merci également à Géraldine Layrac pour l'utilisation des appareils de volumétrie d'azote et d'analyse thermogravimétrique, et pour m'avoir permis d'être responsable des premiers en son absence. De même je remercie Olinda Gimelo pour son aide sur les analyses en chromatographie ionique. Je veux également remercier Isabelle Girard, Hélène Ournat, Manon Gand et Kim Pla pour leur aide au niveau administratif aussi bien pour mes déplacements et congrès que pour la gestion de l'achat des produits et matériels. Je remercie aussi Philippe Gonzales, Claudia Cammarano, Dan Lerner, Vasile Huléa, Tzonka Mineva, Frédérique Cunin, Benoit Coasne, Bruno Alonso, Emmanuel Bellamie et plus généralement l'ensemble des permanents du laboratoire de l'équipe MACS.

Cette thèse fut pour moi l'occasion également de faire de belles rencontres au niveau des stagiaires, doctorants et post-doctorants. A ce titre j'aimerais remercier les « anciens », Alexander Sachse pour m'avoir passer le relais sur les monolithes et Jullian Vittenet pour m'avoir montré toutes les synthèses qu'il connaissait et pour ses nombreux conseils à l'occasion de réunions, sorties mais aussi de face à face au basket. Je remercie également tout ceux passés avant et qui m'ont montré l'exemple : Siham Behar, Marie-Noelle Labour, Mélanie Bordeaux, Chloé Bertrand-Drira, Hichem Belarbi, Robin Chal, Rémi Cazelles, François Villemot, Christophe Trouillefou, Thibault Terencio et Eddy Dib.

J'ai également passé de très bons moments avec ceux qui ont partagé les 3 années complètes avec moi. Merci à Laura Cardoso pour sa sympathie quotidienne, ses débats sportifs, ses conseils culinaires, mais aussi pour la formation « End-Note » accélérée en fin de thèse pour me permettre de bien faire les références bibliographiques. Je veux remercier aussi Emilie Molina avec qui j'ai partagé le bureau pendant la thèse, merci pour ta bonne humeur quotidienne, tes « bourdes » hebdomadaires, tes conseils « sortie et voyage » mensuels et tes tiramisu spéculoos annuels. J'ai une grosse pensée pour Arnaud Chaix avec qui j'ai partagé le Master et les trois ans de thèse et qui est devenu plus qu'un ami, merci pour les bons moments au labo, aux quatre coins de la France, sur les terrains de foot et de basket. Je veux aussi remercier Paolo Boscaro, pour ses nombreuses idées lumineuses qui m'ont bien aidé, ça aurait été « vraiment dommage » de ne pas te connaître. Merci également à Chemseddine Mennakbi pour son humour qui rend le quotidien plus joyeux, et pour les kilos pris ensemble autour de pizzas et tacos en tous genres, de même je pense à Zakaria Abid et Oussama Gentassi avec qui j'ai passé de supers moments. Je remercie également Radu Andrei Dorin alias « non » et Alysson Duarte Rodrigues pour toutes ses connaissances en Chimie.

Merci également à ceux qui sont arrivés en cours de route mais dont l'aide ne fut pas moins précieuse. Merci à Gwendoline Gravé pour son aide importante lors de nombreux prélèvements en mon absence, et bien entendu pour le « goûter du mercredi » qui redonne l'énergie pour la fin de semaine. Je remercie également Carl-Hugo Péliesson et Zhu Yang qui lors de leurs plus ou moins brefs passages m'ont beaucoup aidé. Une pensée également pour Elodie Wan et Laura Vaugon pour leur aide et leur présence. Merci également à Sébastien Blanquer pour son humour, ses débats intéressants et sa bonne humeur qui m'a rendu la fin de thèse très agréable. Enfin j'aimerais vivement remercier Youcef Didi, une personne extraordinaire que j'ai apprécié très rapidement, et à qui je transmets avec joie le flambeau pour amener encore plus loin les travaux réalisés.

De très nombreuses personnes sont venues et parties du laboratoire et en espérant n'oublier personne je prends une grande inspiration et remercie : Silvine, Carolina, Atif, Elena, Stefana, Dennis, Djamilia, Khadija, les 2 Miguel, Gabriele, Dilan, Ismail, Issam, Malek, Yana, Guido, Rosen, Alicia, Houda, Randa, les 2 Marwa, Laure, les 2 Nadia, Amel, Rachida, Mayra, Antoine, Mélody, Asja, Raluca, Xiaowei, Mao, Maël, Sandro, Thibault, Mafalda, Pierre, Sophie, Taher, Estelle, Aude, Benjamin, Charlie, Jean-Marc, Ana, David, et Lotfi.

Je veux également remercier les personnes extérieures au laboratoire pour leur soutien. Merci à mes amis Michael Farhane, Mouad Guelzim, Amar Loulou, Moussa Touré, Laura

Coustan, Philippe Antitomaso et Caroline Luciani future Chaix. Merci aux sportifs qui m'ont permis de décompresser en dehors du travail : la section foot du lundi soir, la section basket du mercredi midi, le Tennis Club de la Paillade et l'équipe ASCUM2 (en particulier Florence Rouessac, Jean-Christophe Art, Amine Genest et Romain Larive) avec qui on a eu le plaisir de gagner le championnat départemental et régional par équipe en 2015 !

Enfin, je remercie vivement ma famille pour leur soutien et leur présence tout au long de ma vie, c'est grâce à eux si j'en suis arrivé là. Quand l'impatience de la jeunesse nous pousse à vouloir arrêter rapidement les études, ils ont toujours su me donner la motivation pour continuer et je leur dois donc ce doctorat. Sans les nommer je remercie donc mes tantes et mes oncles, mes cousines et cousins, mes frères et sœurs, mes deux grand-mères, et bien entendu mes parents pour leur soutien et leur aide.

Et enfin, à mon grand-père parti trois semaines avant que ma thèse ne débute, je dédie ce travail.





*« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information »*

*Albert Einstein (1879-1955)*



---

Introduction générale.....	- 13 -
CHAPITRE 1 : .....	- 27 -
Etat de l'art sur les monolithes à porosité hiérarchique .....	- 27 -
1.1 Détermination des critères pour le meilleur transfert de matière dans un matériau .....	- 31 -
1.2 Les monolithes à porosité hiérarchique homogène pour la catalyse .....	- 42 -
1.3 Perspectives nouvelles en catalyse .....	- 48 -
1.3.1 Les monolithes de carbone à porosité hiérarchique pour l'électrocatalyse .....	- 48 -
1.3.2 Les monolithes TiO <sub>2</sub> à porosité hiérarchique pour la photocatalyse .....	- 49 -
1.4 Les monolithes à porosité hiérarchiques homogène en adsorption.....	- 50 -
1.4.1 Les monolithes pour la déazotation de carburants.....	- 50 -
1.4.2 Perspective innovante pour la déazotation de carburants .....	- 51 -
1.4.3 Les monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des cations radioactifs présents dans les effluents nucléaires.....	- 53 -
1.5 Conclusion .....	- 55 -
CHAPITRE 2 : .....	- 59 -
Matériels et méthodes .....	- 59 -
2.1 Techniques de caractérisation .....	- 61 -
2.1.1 La volumétrie d'adsorption/désorption d'azote .....	- 61 -
2.1.1.1 La surface spécifique BET .....	- 64 -
2.1.1.2 La taille des mésopores .....	- 67 -
2.1.2 La porosimétrie au mercure .....	- 71 -
2.1.3 La diffraction des rayons X .....	- 72 -
2.1.3.1 Principe de fonctionnement.....	- 72 -
2.1.3.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	- 74 -
2.1.3.3 Détermination de la proportion de phases dans une même poudre .....	- 75 -
2.1.4 La Microscopie électronique à balayage .....	- 75 -
2.1.5 L'analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) .....	- 77 -
2.1.6 L'analyse thermogravimétrique .....	- 77 -
2.1.7 L'analyse élémentaire.....	- 78 -
2.2 Mise en œuvre du procédé en flux continu .....	- 79 -
2.2.1 Le gainage des monolithes .....	- 79 -
2.2.2 La mise en œuvre des tests en batch et en flux continu.....	- 80 -
2.2.3 Analyse par chromatographie ionique .....	- 81 -

---

2.2.3.1 Principe de fonctionnement.....	- 81 -
2.2.3.2 Fonctionnement du supprimeur .....	- 83 -
2.2.3.3 Mesure de concentration par chromatographie ionique.....	- 84 -
CHAPITRE 3 : Optimisation de la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique .....	- 87 -
3.1 Les monolithes de silice à porosité hiérarchique .....	- 89 -
3.1.1 Le procédé Sol-Gel.....	- 90 -
3.1.2 La décomposition spinodale.....	- 91 -
3.2 Protocole de synthèse .....	- 94 -
3.2.1 Mode opératoire pour peser le TEOS.....	- 94 -
3.2.2 Protocole expérimental .....	- 95 -
3.3 Contrôle de la porosité.....	- 98 -
3.3.1 Influence de la durée du traitement basique.....	- 99 -
3.3.2 Influence de la température du traitement basique.....	- 102 -
3.3.3 Conclusion .....	- 106 -
3.4 Synthèse de monolithes à porosité hiérarchique de type MCM-41 .....	- 107 -
3.4.1 Protocole de synthèse des monolithes MCM-41 .....	- 108 -
3.4.2 Caractérisation des monolithes MCM-41.....	- 108 -
3.4.3 Gonflement des mésopores dans les monolithes MCM-41.....	- 110 -
3.5 Synthèse de monolithes de plus grands diamètres macroscopiques .....	- 112 -
3.5.1 Protocole de synthèse. ....	- 113 -
3.5.2 Utilisation d'urée .....	- 114 -
3.5.2.1. Protocole de synthèse .....	- 114 -
3.5.2.2 Résultats sur les monolithes siliciques à base d'urée .....	- 115 -
3.6 Conclusion générale sur les monolithes siliciques .....	- 117 -
CHAPITRE 4 : .....	- 121 -
Synthèse de monolithes LTA .....	- 121 -
4.1 Reproduction des monolithes LTA macroporeux.....	- 126 -
4.1.1 Concept de transformation pseudomorphique .....	- 126 -
4.1.2 Synthèse du « <i>seeding-gel</i> » .....	- 127 -
4.1.3 Transformation des monolithes de silice en monolithes LTA .....	- 128 -
4.1.4 Caractérisations des monolithes LTA .....	- 128 -
4.2 Création de mésoporosité dans les monolithes de LTA.....	- 131 -
4.2.1 Synthèse de nanocristaux de LTA.....	- 131 -
4.2.1.1. Paramètres significatifs pour la synthèse de nanocristaux de LTA dans la littérature	- 131
-	

---

4.2.1.2	Caractéristiques générales des monolithes LTA à porosité hiérarchique .....	- 133 -
4.2.1.3	Influence sur la cristallisation de l'ajout d'une étape de vieillissement à 40°C .....	- 137 -
4.2.1.4	Influence du temps de vieillissement à 40°C pour une cristallisation à 70°C pendant 24 h.....	- 139 -
4.2.1.5	Influence du temps et de la température de cristallisation pour un vieillissement à 40°C pendant 48 h.....	- 141 -
4.2.1.6	Mécanisme de formation des monolithes LTA.....	- 142 -
4.2.1.7	Stabilité des nanocristaux de LTA.....	- 146 -
4.2.2	Ajout de composés organiques dans la synthèse des monolithes LTA .....	- 147 -
4.2.2.1	Transformation de monolithes greffés amine et phénylamine .....	- 148 -
4.2.2.2	Synthèse de monolithe MCM-41.....	- 148 -
4.2.2.3	Synthèse de la LTA monolithes avec ajout de tensioactif organosilane .....	- 149 -
4.2.2.4	Résultats sur la synthèse avec des composés organiques .....	- 149 -
4.2.3	Transformation par « <i>hard-templating</i> » .....	- 155 -
4.2.3.1	Imprégnation des monolithes de silice .....	- 156 -
4.2.3.2	Transformation des monolithes carbonés en LTA.....	- 160 -
4.3	Conclusion sur la synthèse des monolithes LTA.....	- 163 -
CHAPITRE 5 : .....		- 167 -
Synthèse de monolithes faujasite .....		- 167 -
5.1	Transformation des monolithes de silice en FAU.....	- 171 -
5.2	Transformation des monolithes silice/alumine en FAU .....	- 172 -
5.3	Diminution de la quantité d'aluminium dans la synthèse.....	- 173 -
5.4	Vers un monolithe FAU-X ... ..	- 177 -
5.4.1	Diminution de l'aluminium dans le monolithe silice/alumine de départ.....	- 177 -
5.4.2	Influence de la quantité de soude dans la synthèse du monolithe FAU-X.....	- 182 -
5.4.3	Influence d'une étape de mûrissement .....	- 183 -
5.4.4	Transformation avec ajout du surfactant organosilane ODTA.....	- 184 -
5.4.5	Transformation avec ajout de TMABr .....	- 185 -
5.5	Conclusion sur la synthèse de monolithe FAU .....	- 189 -
Chapitre 6 : .....		- 193 -
Piégeage des ions Strontium et Césium en flux continu .....		- 193 -
6.1	Introduction.....	- 197 -
6.2	Experimental .....	- 200 -
6.2.1	Silica monolith synthesis .....	- 200 -
6.2.2	Synthesis of Monolith-LTA nanocrystals (M1).....	- 200 -

---

6.2.3 Synthesis of organic-templated Monolith-LTA (M2).....	- 202 -
6.2.5 Cladding of monoliths .....	- 203 -
6.2.6 Ca <sup>2+</sup> cation-exchange in Na-LTA monoliths .....	- 203 -
6.2.7 Sr <sup>2+</sup> sorption experiments.....	- 204 -
6.2.8 Materials characterization. ....	- 205 -
6.3. Results and discussion.....	- 206 -
6.3.1 Description of the materials.....	- 206 -
6.3.2 Strontium sorption experiments.....	- 212 -
6.3.2.1 Batch experiments on strontium sorption.....	- 212 -
6.3.2.1.1 Strontium sorption isotherms.....	- 212 -
6.3.2.1.2. Strontium sorption kinetics in batch.....	- 215 -
6.3.2.2 Flow experiments on strontium capture.....	- 224 -
6.4 Conclusion .....	- 231 -
6.5 Supporting information.....	- 233 -
6.6 Piégeage simultané strontium/césium.....	- 237 -
Conclusion générale .....	- 241 -
Références bibliographiques.....	- 245 -
Annexes .....	- 257 -





L'industrie du nucléaire, malgré ses méfiances et ses interrogations, constitue un élément essentiel pour l'indépendance énergétique de la France. Le développement d'un important parc nucléaire a permis à la France de réduire grandement ses importations d'énergie fossile afin de produire son électricité. Si aujourd'hui l'électricité produite par le nucléaire devait être remplacée par du gaz, les importations s'élèveraient chaque année à 8 milliards d'euros, somme qui viendrait s'ajouter aux 66 milliards d'euros déjà consacrés à l'achat annuel de gaz et pétrole, utilisés pour le chauffage et les véhicules<sup>1</sup>.

L'énergie nucléaire fournit 30 % de l'électricité de l'Union européenne et permet de réduire d'autant la dépendance aux énergies fossiles, polluantes et importées. Disposant du parc nucléaire le plus important de l'UE, la France est aussi le pays le plus exportateur d'électricité de la zone et assure une partie de la sécurité d'approvisionnement des 28 états membres<sup>1</sup>.

Malheureusement, l'utilisation du nucléaire n'est pas sans risques pour l'environnement et des précautions sont à prendre à toutes les étapes de la production. Notamment, en fin de procédé, une contamination a lieu dans l'eau utilisée, en particulier lors des procédés de retraitement des déchets, par les ions strontium et césium essentiellement. Un traitement de ces eaux est nécessaire avant son retour dans l'environnement naturel. Les taux de pollution autorisés avant rejet sont très stricts, et très contrôlés, mais les industries prennent soin de bien se situer, très largement en dessous des normes. Le problème est que cette contamination peut intervenir dans des milieux plus complexes tels que les eaux de mer comme cela a été, et est toujours le cas, pour la catastrophe de Fukushima (mars 2011). Les milieux fortement salins sont plus difficiles à traiter car il y a une compétition cationique entre les ions radioactifs et les ions présents naturellement dans ces milieux (sodium, calcium, potassium, magnésium, strontium non radioactif ...). Ceci impose donc de trouver des solutions adéquates avec des matériaux sélectifs et des procédés innovants.

Les matériaux utilisés peuvent être les résines échangeuses d'ions comme l'Amberlite IRC-718 (aminodiacétate), et la Duolite C-467 (acide aminophosphorique). L'inconvénient de ces matériaux organiques est leur instabilité sous irradiation, ce qui rend dangereuse leur utilisation. La voie à étudier est donc plutôt celle des matériaux inorganiques stables sous irradiation. Une compagnie finlandaise (Selion Oy) a développé des titanates de sodium ( $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), SrTreat© pour la capture du strontium et des polymères de coordination

---

CsTreat© basés sur des hexacyanoferrate de formule théorique  $K_2CoFe(CN)_6$  (la formule exacte étant inconnue du au secret de fabrication) ou bleu de prusse pour la capture sélective du césium. Ces polymères ont l'inconvénient de colmater les colonnes durant leur utilisation en flux et, une voie prometteuse est leur immobilisation sur des silices mésoporeuses pour la capture du césium<sup>2</sup>. Les matériaux les plus utilisés pour la capture des ions radioactifs restent cependant les zéolithes, soit naturelles (clinoptinolite) soit synthétiques (LTA, FAU-X, CHA).

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux et sont utilisées dans des domaines aussi variés que la construction, le médical, l'usage domestique ou dans l'industrie pour la catalyse, la séparation et l'adsorption. Leur caractère inorganique, leur forte capacité d'échange et leur sélectivité vis-à-vis des ions radioactifs en compétition (avec les ordres  $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^+ > Na^+$  pour la zéolithe LTA et  $Cs^+ > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$  pour la Faujasite et la Chabazite<sup>3-5</sup>) en font des candidats très intéressants pour leur utilisation en décontamination des eaux radioactives. Ces zéolithes ont été notamment utilisées pour la décontamination des eaux de Fukushima, *via* le procédé Kurion-Herschelite qui utilise un lit de particules de zéolithes (essentiellement de Chabazite ou Herschelite)<sup>6</sup>. Le problème qui survient en fin de procédé est la quantité très importante de matière à traiter et à stocker. Il est donc nécessaire en plus de l'élaboration des matériaux, de réfléchir à leur mise en forme, et de les intégrer dans des procédés innovants et performants.

Etant donné le danger de manipuler des poudres radioactives, l'option des procédés en batch est écartée. Ce sont les procédés en flux continu qui sont privilégiés. Le principe est de faire circuler l'eau contaminée au travers d'un matériau qui va retenir les ions radioactifs sélectivement. Traditionnellement, les procédés en flux sont réalisés avec des particules de tailles contrôlées sous forme de lit fixe qui donnent aussi de larges volumes de matière contaminée. Notre objectif dans cette thèse est de développer des matériaux zéolithiques sous forme de monolithe facile à manipuler, permettant une miniaturisation des procédés, voire leur automatisation qui permettront de réduire les volumes de déchets radioactifs et qui serviront également de matrices de stockage.

Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique, obtenus par séparation de phase, et développés depuis plus de 20 ans sont des matériaux innovants pour intensifier les procédés en flux en phase liquide. Ils ont, tout d'abord, fait leur preuve en chromatographie où ils montrent la même efficacité que des billes de 3  $\mu m$  avec des pertes de charge 100 fois plus faibles. En chromatographie, ces monolithes siliciques fonctionnalisés présentant des tailles

de macropores et de squelette de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , sont commercialisés par Merck depuis 10 ans sous le nom de Chromolith®.

Depuis ces dix dernières années, le groupe “Matériaux et Catalyse” de l’Equipe MACS de l’Institut Charles Gerhardt de Montpellier étudie ces matériaux, en particulier pour leur utilisation en catalyse et en adsorption en flux continu. Plusieurs thèses successives ont permis d’une part de mieux comprendre la synthèse de ces matériaux. D’autre part, les résultats obtenus en catalyse et en adsorption montrent que les monolithes siliciques fonctionnalisés à porosité hiérarchique (macro-/mésoporeux) conduisent à des productivités bien supérieures par rapport aux procédés utilisant des particules en lit fixe ou en batch.

La première partie de cette thèse sera consacrée au bilan de ce qui a été fait sur ces monolithes, principalement dans notre laboratoire, pour montrer l’intérêt des monolithes à porosité hiérarchique obtenus par séparation de phase, permettant d’avoir des transports de matière optimum grâce au réseau macroporeux homogène, et ainsi de mieux contrôler les réactions en flux par une plus grande maîtrise du temps de contact.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description du matériel et des différentes techniques utilisées pendant la thèse.

Le troisième chapitre portera sur l’optimisation de la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique. Cette optimisation aura pour but de maîtriser totalement la synthèse, de contrôler la mésoporosité et la surface spécifique des monolithes, et également d’augmenter la taille des monolithes. Au début de cette thèse, la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique manquait de reproductibilité. En effet, c’est une synthèse extrêmement délicate, et tous les paramètres n’étaient pas bien maîtrisés ou identifiés.

Le quatrième chapitre de cette thèse sera consacré à la synthèse de monolithes zéolithiques LTA à porosité hiérarchique trimodale : micro-/mésoporeux afin de combiner la capacité d’échange ionique et la sélectivité des zéolithes à l’efficacité des monolithes pour le travail en flux. Un premier monolithe de zéolithe LTA a été synthétisé dans notre laboratoire lors d’une thèse précédente. Il s’agit d’un monolithe de LTA micro-/macroporeux obtenu par transformation pseudomorphique d’un monolithe de silice. Ce monolithe a été utilisé pour le piégeage du strontium en flux continu et a montré des résultats prometteurs pour des faibles débits de solution. Afin de pouvoir travailler à des débits plus importants, l’accès aux sites d’échange de la zéolithe doit être facilité. Dans ce chapitre, nous

---

montrons comment nous avons réussi à apporter de la mésoporosité dans ces monolithes, au départ, seulement micro et macroporeux.

Le cinquième chapitre sera consacré à la synthèse de nouveaux monolithes zéolithiques à base de Faujasite-X. Cette zéolithe est connue pour sa sélectivité pour les ions césium, mais sa mise en forme en monolithe n'existe pas encore. Nous verrons dans ce chapitre comment nous approcher de la réalisation d'une telle synthèse qui commence par devoir trouver les conditions de synthèse de la FAU-X qui est très délicate car obtenue dans un domaine étroit de composition.

Le sixième chapitre de cette thèse présentera l'application des monolithes zéolithiques pour la décontamination des eaux. Nous présenterons les résultats sur le piégeage du strontium dans les monolithes LTA à porosité trimodale hiérarchique, ainsi que des travaux préliminaires sur le piégeage simultané strontium/césium avec des monolithes mixtes LTA/FAU-X.

La thèse finira par une conclusion générale et une série d'annexes où les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les diffractogrammes de rayons X de tous les monolithes de cette thèse seront donnés.





# CHAPITRE 1 :

Etat de l'art sur les  
monolithes à porosité  
hiérarchique



Ce chapitre a fait l'objet d'une *review* intitulée "Hierarchical Porous Silica Monoliths : a Novel Class of Microreactors for Process intensification in Catalysis and Adsorption" dont les auteurs sont : Anne Galarneau, Alexander Sachse, Bilel Saïd, Carl-Hugo Pelisson, Paolo Boscaro, Nicolas Brun, Laurence Courtheoux, Nathalie Olivi-Tran, Benoit Coasne, François Fajula. Cette *review* est publiée en 2016 dans "Comptes-Rendus Chimie de l'Académie des Sciences" et est une invitation pour le numéro spécial "Emerging Chemistry in France" volume 19 pages 231-247.

Il existe plusieurs façons de synthétiser des monolithes<sup>7</sup>: Par sol-gel et séparation de phase, par construction autour d'émulsions (ces monolithes sont nommés HIPE pour *High Internal Phase Emulsion*)<sup>8, 9</sup>, ou par construction autour de glace (*ice-templating method*)<sup>10</sup> par exemple. Nous nous sommes intéressés pour notre part aux monolithes à porosité hiérarchique obtenus par voie sol-gel combinée à une séparation de phase. Ces monolithes présentent l'avantage d'avoir une macroporosité et une porosité hiérarchique plus homogène. Ils ont été utilisés au départ en chromatographie comme colonne de séparation. Dans notre laboratoire, de nombreux travaux ont été effectués sur ces matériaux pour la catalyse et l'adsorption en flux continu. D'ailleurs, l'utilisation de ces matériaux se répand de plus en plus, et d'autres équipes dans le monde commencent à utiliser ces monolithes pour travailler en flux continu<sup>11</sup> comme par exemple, pour la catalyse enzymatique et l'adsorption du CO<sub>2</sub>.

Le développement des matériaux nanostructurés a suscité un grand intérêt ces dernières années dans plusieurs domaines, notamment en adsorption et en catalyse. Ces matériaux incluent par exemple : les zéolithes, les carbones, les argiles, les disulfures de molybdène (MoS<sub>2</sub>), le graphène, les nitrures de carbone, les hydroxydes double lamellaire (HDL), les *Metal Organic Frameworks* (MOF), les nanotubes de carbone, les matériaux méso-structurés (carbone et oxydes), les matériaux hybrides, les matériaux bio-inspirés, les nanoparticules... Les besoins industriels s'orientent de plus en plus sur l'optimisation des propriétés des catalyseurs et adsorbants existants par la structuration et moins sur la recherche de nouveaux types de matériaux. Cette optimisation, pour améliorer le transfert de matière et de chaleur, peut être réalisée par la création d'une porosité hiérarchique dans les systèmes micro ou mésoporeux en contrôlant le réseau macroporeux, ce qui améliore l'accessibilité aux sites actifs et les problèmes de diffusion. De tels matériaux permettent également le contrôle du temps de contact, qui est un paramètre clé pour l'augmentation de la sélectivité, et la limitation des réactions secondaires. La mise en forme macroscopique doit être réalisée afin de pouvoir intégrer les matériaux dans des procédés où la durée de vie du matériau et la

sélectivité de la réaction seront améliorées. En outre, les questions économiques et environnementales poussent vers la mise en œuvre de procédés catalytiques et de séparation en flux continu, avec les avantages associés (séparation et récupération du produit final facilitées, sécurité plus importante et mise en œuvre plus facile). L'étude des coûts et impacts environnementaux (éco-conception) est également devenue primordiale dans la synthèse des matériaux existants. Le contrôle de ces améliorations peut être atteint grâce à de nouvelles stratégies de synthèse innovantes, comme la création de systèmes à porosité hiérarchique tri-modale microporeux / mésoporeux / macroporeux<sup>12</sup> ou en déposant des nanocristaux dans des matériaux mis en forme pour les intégrer dans des procédés. Dans le domaine des zéolithes par exemple, plusieurs approches ont été suivies afin d'améliorer leur efficacité. Des mésopores peuvent être créés, par désalumination / désilication de microcristaux, par association de nanocristaux ou nanofeuillets ou par dissolution partielle suivie d'une reconstruction<sup>13, 14</sup>. De même, il est important d'optimiser la stabilité des matériaux. Par exemple, dans la synthèse des zéolithes, les défauts en silanols doivent être évités et la dispersion des hétéroatomes (Al, Ti, Ge) doit être contrôlée pour augmenter leur durée de vie et permettre une meilleure compréhension de leurs propriétés.

La plupart des matériaux actifs en catalyse et en adsorption sont produits sous la forme de poudres micrométriques et utilisés sous la forme de particules millimétriques (extrudés) ou par dépôts à partir d'une suspension aqueuse (après broyage) dans des monolithes céramiques pour être utilisés industriellement. Ces mises en forme sont la plupart du temps le fruit d'un savoir industriel et ce type de formulation est très peu employé dans la recherche. Le développement de nouvelles formulations de matériaux doit être accompagné d'une approche scientifique dans leur préparation. Par exemple, les extrudés et les dépôts sont rarement réalisés sans liants (argiles, silice, alumine, polymères, ...). Il est donc nécessaire de comprendre les interactions entre les liants et les additifs avec la phase active, ce qui peut changer les propriétés des matériaux entre l'échelle du laboratoire et l'échelle industrielle<sup>15</sup>. Le développement de mise en forme de matériaux, sans ajout de liant, est aussi d'une grande importance.

Les matériaux émergents prometteurs, comme les matériaux hybrides (MOFs, matériaux bio-inspirés, bio-catalyseurs, ...), pourront aussi aider à résoudre certains défis en catalyse, adsorption et séparation. Leur grande diversité est un atout majeur. Cependant, le défi est dans leur mise en forme et l'amélioration de leurs résistances mécanique, chimique et hydrothermale. De même, l'amélioration des procédés peut être faite avec des zéolithes bien

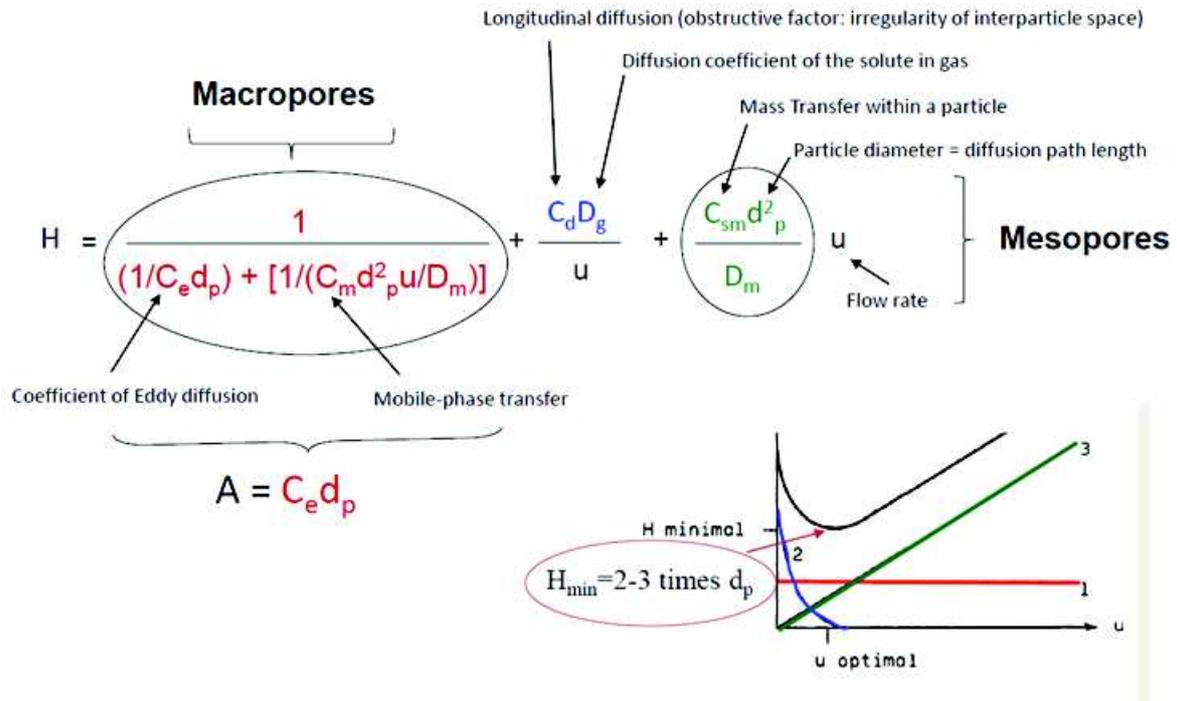
connues et utilisées à l'échelle industrielle (FAU-Y, FAU-X, LTA, SAPO-34, ZSM-5, MOR, BEA, TS-1) en apportant une porosité secondaire et en jouant sur leur mise en forme. D'autres structures zéolithiques sont également de plus en plus utilisées (FER, MWW, MCM-22) et sont appelées zéolithes 2D. En plus des zéolithes, d'autres matériaux lamellaires peuvent aussi être optimisés par leur mise en forme en nanoparticules ou par l'ajout d'une mésoporosité, comme les NiMoS<sub>2</sub> utilisés en catalyse pour l'hydrotraitement ou les MoS<sub>2</sub> pour remplacer les métaux nobles comme le platine. La formulation des catalyseurs et adsorbants est un point clé pour l'amélioration et l'intensification des procédés existants.

L'objectif de la recherche sur la synthèse des adsorbants et des catalyseurs est d'améliorer le transfert de matière et de chaleur, de contrôler le temps de contact entre les réactifs, et d'augmenter la stabilité mécanique et hydrothermale des matériaux. Chaque critère contribue à l'amélioration de la durée de vie des catalyseurs et à la sélectivité de la réaction. A ce propos, un contrôle précis sur la mise en forme des catalyseurs et adsorbants en monolithes, avec une porosité hiérarchique homogène bien définie, apporte un nouveau potentiel important pour améliorer l'efficacité des procédés en catalyse et adsorption. Dans ce chapitre, nous passerons en revue les catalyseurs et adsorbants sous forme monolithique les plus performants mis au point dans notre laboratoire<sup>7, 16-30</sup> ainsi que quelques études préliminaires sur de nouvelles applications.

## **1.1 Détermination des critères pour le meilleur transfert de matière dans un matériau**

Pour définir les paramètres optimaux d'un catalyseur ou d'un adsorbant pour un meilleur transfert de matière, l'équation de Van Deemter ( $H = A + B/u + Cu$ ) (figure 1.1)<sup>31, 32</sup> a été utilisée. Cette équation distingue le transfert de matière dans le réseau des macropores (paramètre A) et dans le réseau des mésopores (paramètre C) dans un lit fluidisé rempli de particules poreuses.

Van Deemter equation:  $H(u) = A + B/u + C u$



**Figure 1.1.** Représentation graphique et numérique de l'équation de Van Deemter corrélant la hauteur équivalente en plateaux théoriques avec la vitesse linéaire: A, représente le transfert de matière dans les macropores et est indépendant du débit, B, est la diffusion latérale du soluté dans le liquide (principalement dépendante du soluté) contribuant principalement à un pic plus large à faible débit, C, représente le transfert de matière dans les mésopores et contribue à un pic plus large à des débits plus élevés. Un débit optimal est donc obtenu pour une hauteur minimale et se trouve généralement à 2-3 fois le diamètre des particules.

Cette équation est habituellement utilisée en chromatographie<sup>16-18, 33-35</sup>. Elle relie le concept d'hauteur équivalente en plateaux théoriques (H) qui est proportionnelle à la largeur du pic  $\delta$  d'un soluté (Eq. 1.1) avec la vitesse linéaire  $u$  (proportionnelle au débit D Eq 1.2) utilisée dans des procédés en flux continu. La hauteur équivalente en plateaux théoriques dépend du remplissage de la colonne (hydrodynamique, volume mort), de la distribution de taille des particules et de la vitesse linéaire.

$$H = \frac{\delta^2}{t_r^2} 5,54 L \quad \text{Eq.1.1}$$

Avec  $\delta$  la largeur de pic à mi-hauteur (s),  $t_r$  le temps de rétention (s) et L la longueur de la colonne (mm).

$$u = \frac{D}{\pi r^2} \quad \text{Eq. 1.2}$$

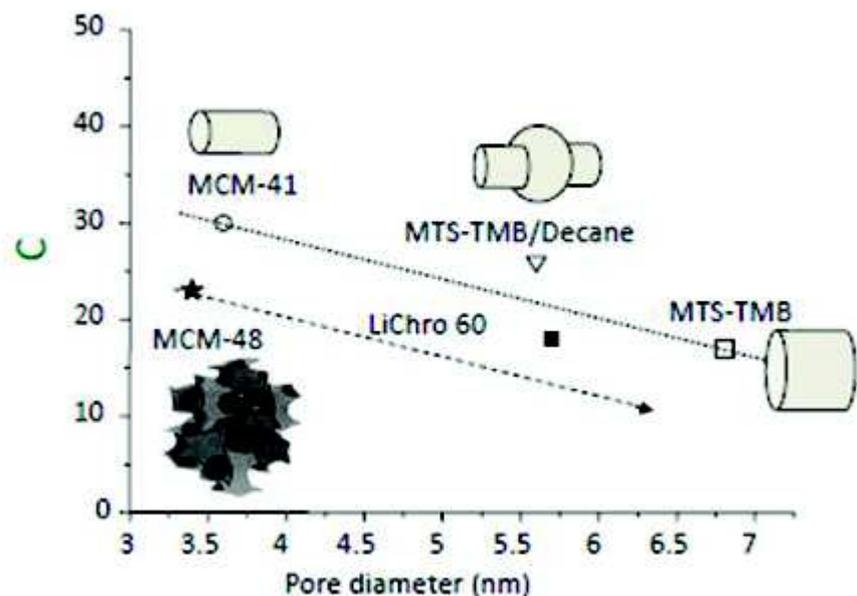
Avec D le débit (mL/min), r le diamètre interne de la colonne (cm) et u la vitesse linéaire (cm/min).

Les paramètres A et C de l'équation de Van Deemter doivent être minimisés pour améliorer le transfert de masse dans les deux échelles de porosité. L'équation de Van Deemter nous enseigne que le transfert de matière dans les macropores est amélioré pour des colonnes remplies de particules petites, sphériques, homogènes et pour une distribution de taille de macropores homogène. En ce qui concerne le transfert de matière dans le réseau mésoporeux, la taille des particules est encore plus importante car elle intervient au carré dans l'équation de départ. Un bon transfert de matière sera obtenu pour un très petit chemin de diffusion. Le paramètre C de l'équation de Van Deemter est également inversement proportionnel à la diffusion à l'intérieur des particules (c'est-à-dire la diffusion interne). Donc, la diffusion doit être aussi élevée que possible. Pour illustrer la relation entre la diffusion et la taille des mésopores, une équation empirique a été proposée par Renkin<sup>36</sup> (Eq. 1.3) où la diffusion dans un milieu poreux est décrite en utilisant le concept de tortuosité ( $\tau$ ) et d'un paramètre  $\lambda$ , qui est le rapport entre le diamètre des molécules qui diffusent et le diamètre des pores.

$$D_m = \frac{D_b}{\tau} (1 - \lambda)^2 (1 - 2,104 \lambda + 2,09 \lambda^3 - 0,95 \lambda^5) = \frac{D_b}{\tau} f(\lambda)$$

$$\lambda = \sigma_{\text{molécule}}/D_{\text{pore}} \quad \text{Eq. 1.3}$$

La tortuosité  $\tau$  est définie comme étant le rapport  $L/L_0$  avec  $L$  la longueur moyenne du trajet dans un matériau poreux et  $L_0$  la longueur du trajet en l'absence d'un solide. Bien que plusieurs définitions soient possibles pour  $\tau$ , celle-ci est conforme à des expériences de RMN dans lequel  $\tau$  est le facteur de diffusion. Pour analyser l'effet de la tortuosité sur le transfert de matière, des mesures chromatographiques expérimentales du paramètre C de la courbe de Van Deemter ont été effectuées (figure 1.2).

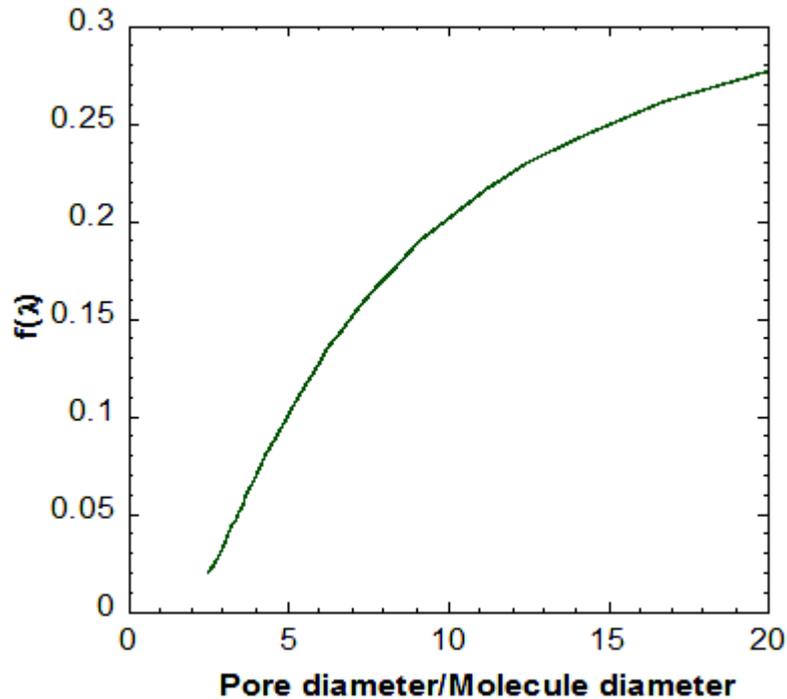


**Figure 1.2.** Evolution du paramètre C de l'équation de Van Deemter en fonction de la taille des pores lors des mesures chromatographiques réalisées avec des colonnes remplies de particules de 10 microns de MCM-41, MCM-48, MCM-41 gonflés avec du triméthylbenzène (MTS-TMB) et avec un mélange de TMB et de décane (conduisant à des mésopores avec constriction), et avec une silice commerciale LiChrospher 60 (Merck) présentant des constriction et interconnexions. Soluté: dibutylphtalate<sup>16</sup>

Des MCM-41 (pores droits) et des MCM-48 (porosité interconnectée de type gyroïdique) sous la forme de particules sphériques de même taille (10  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisés. Ces deux matériaux ont été préparés par transformation pseudomorphique (concept que nous développerons dans le chapitre 4)<sup>16, 37-45</sup> en partant de mêmes billes sphériques de silice initiale et avec le même tensio-actif, ce qui conduit au même diamètre des pores. Par conséquent, les deux matériaux ne diffèrent que par leur tortuosité. Compte tenu de l'équation 1.3, et comme la tortuosité des MCM-48 est supérieure à celle des MCM-41, une meilleure diffusion est attendue pour les MCM-41. Étonnamment, la diffusion dans les MCM-48 est plus élevée que dans les MCM-41. Ceci peut être expliqué par le fait que, dans un lit fluidisé il n'y a pas une seule particule, mais des milliers. Pour les MCM-41, si certaines particules ont leur porosité perpendiculaire à la direction du flux d'écoulement, la diffusion à l'intérieur de la particule sera limitée. Il est donc plus efficace d'avoir un réseau de pores interconnectés dans des matériaux pour améliorer la diffusion à l'intérieur de chaque particule dans un lit fluidisé. Dans ces expériences de chromatographie<sup>16</sup>, il a également été montré qu'une meilleure diffusion (paramètre C plus petit) a été obtenue pour des pores homogènes (sans constriction)

et des pores plus grands. Tous les matériaux testés avec différentes tailles de pores ont été préparés par transformation pseudomorphique à partir des mêmes particules de silice de départ (10  $\mu\text{m}$ ) avec du dibutylphtalate (1,3 nm de diamètre) comme soluté.

En traçant la fonction polynomiale de  $f(\lambda)$  de l'Eq. 1.3 en fonction du diamètre réduit des pores  $D/\lambda$  (figure 1.3), il a été montré que la diffusion augmente de façon continue avec le diamètre des pores.



**Figure 1.3.** Evolution de  $f(\lambda)$  de l'équation de Renkin en fonction du diamètre réduit des pores  $D/\lambda$ ,  $\lambda$  diamètre de la molécule

Ce résultat semble évident : des pores plus grands conduisent à une diffusion supérieure. Toutefois, en catalyse ou en adsorption, il est également nécessaire que les molécules entrent en contact avec la surface des pores où le site actif est présent, ce qui pourrait être optimal au contraire pour des pores très petits qui conduisent à des matériaux avec de très grandes surfaces spécifiques. Il y a donc un compromis à trouver entre la diffusion et la réactivité. Pour illustrer cela, une autre équation, l'équation de Ruckenstein (Eq. 1.4)<sup>46</sup> a été utilisée et transformée en utilisant différentes théories (Giddings, Peterson, Renkin) pour exprimer la réactivité d'un catalyseur en fonction de  $\lambda$  (figure 1.4).

$$v = V_c \rho S k_s C_p = V_c \rho S k_s K_p C_b n$$

Particle density  $\rho$ , Surface area  $S$ , specific rate constant (per surface)  $k_s$ , Particle volume  $V_c$ , Conc. in mesopore  $C_p$ , Conc. in macropore  $C_b$ , Reaction efficiency  $n$  ( $0.3 < n < 0.9$ ), Partition coefficient  $K_p$ .

Eq. 1.4

$$\rho S k_s = \lambda$$

(Ruckenstein, 1981)

$$K_p = \frac{C_{\text{pore}}}{C_{\text{bulk}}} = (1 - \lambda)^2$$

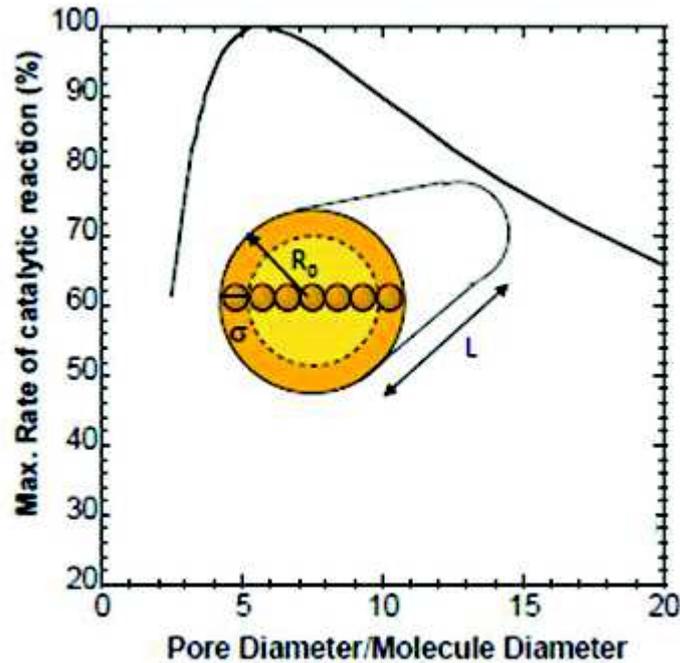
(Giddings, 1968) For cylindrical pore and spherical molecule

$$n = 0.64 \phi^{-0.59}; \quad \phi = \frac{V_c}{A_c} \frac{(\rho S k_s)^{1/2}}{(D_m)^{1/2}}$$

Thiele modulus  $\phi$  (Peterson, 1965; Renkin, 1953)

**Figure 1.4.** Equations de Ruckenstein, Giddinds, Peterson et Renkin

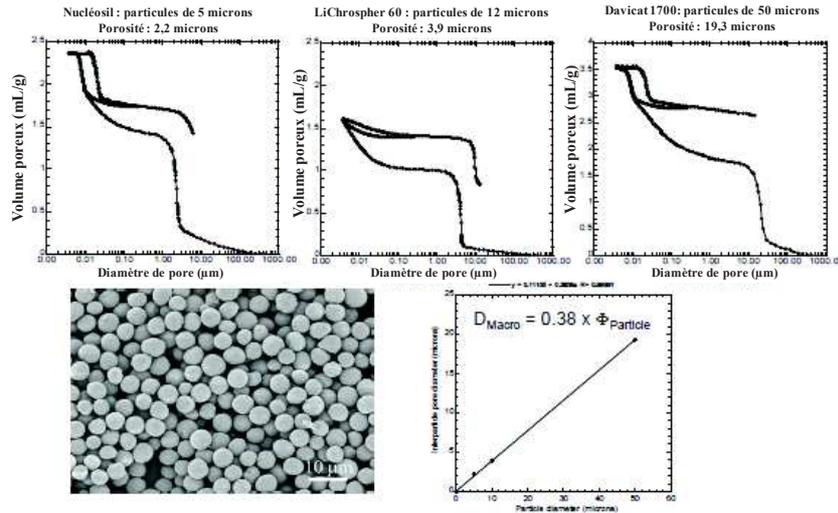
Cette expression a été tracée sur la figure 1.5 et révèle que la vitesse maximale d'une réaction catalytique sera obtenue pour un matériau dont le diamètre des pores est 5 à 7 fois supérieur à la taille des molécules. Le rapport 7 entre le diamètre des pores (pore cylindrique de rayon  $R_0$  et de longueur  $L$ ) et la taille de la molécule (de forme sphérique) correspond géométriquement à la même quantité de molécules interagissant avec la surface et l'intérieur du volume d'un pore. Pour un diamètre de pore plus petit, la réactivité diminue rapidement, c'est pourquoi il est préférable d'avoir des grands pores plutôt que des petits pour assurer le meilleur compromis entre la réactivité et la diffusion. Pour calculer le diamètre de pores optimal, les plus grosses molécules du procédé doivent être considérées. Pour des molécules qui ont généralement un diamètre cinétique compris entre 0,5 et 1 nm, le catalyseur ou l'adsorbant optimisé doit avoir un diamètre de pores compris entre 3,5 et 7 nm.



**Figure 1.5.** Représentation graphique de l'équation de Ruckenstein représentant le taux d'une réaction catalytique en fonction de la taille de pore réduite (diamètre des pores de rayon  $R_0$  divisé par le diamètre de la molécule  $\sigma$ )

A partir de toutes les équations ci-dessus, les meilleures caractéristiques pour un catalyseur ou un adsorbant utilisé en lit fluidisé dans un procédé en flux continu peuvent être définies. Pour le réseau macroporeux, le matériau doit être mis sous forme de particules sphériques, homogènes et aussi petites que possible, le volume macroporeux qui en résulte doit être élevé et homogène. Pour le réseau mésoporeux, la longueur du chemin de diffusion (taille des particules) doit être très petite, le diamètre des pores doit être ajustable en fonction des molécules considérées (diamètre de pore de 7 fois la taille de la plus grosse molécule de la réaction), la surface spécifique et le volume mésoporeux doivent être élevés et les pores doivent être de taille homogène et interconnectés.

Les particules sphériques donnent un réseau macroporeux homogène avec un large volume de macropores (environ 1 mL/g), comme illustré par la porosimétrie au mercure (figure 1.6) où, après le compactage des billes (faible pente au niveau des diamètres les plus larges) le mercure pénètre dans les macropores obtenus entre les particules avec une marche haute. La position de cette marche donne la taille des macropores dans le lit fluidisé, qui dépend de la taille des particules: le diamètre des macropores est de 0,38 fois la taille des particules.



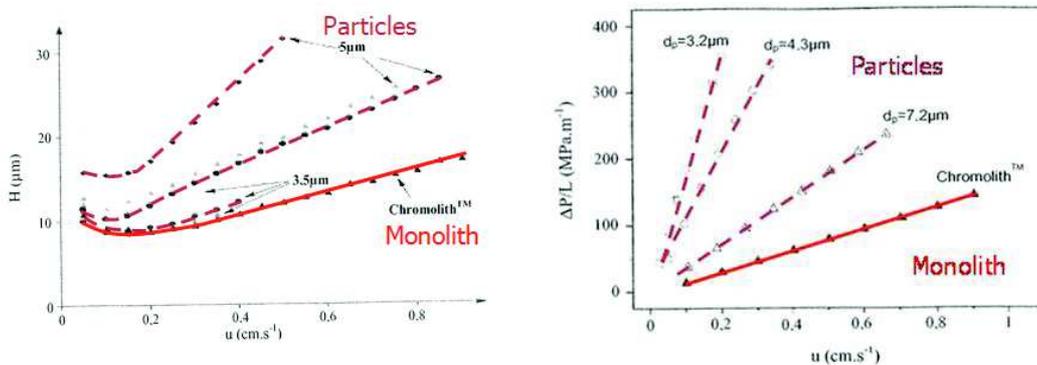
**Figure 1.6.** Porosimétrie au mercure de silices commerciales: Nucleosil 100-5 (Macherey-Nagel), LiChrospher 60 (Merck), Davicat 1700 (Grace-Davison), avec des tailles de particules de 5, 12 et 50 microns. Relation entre le diamètre des macropores et le diamètre des particules.

Le problème dans cette dépendance est que la diminution de la taille des particules pour optimiser le transfert de masse entraîne la diminution de la taille des macropores et l'augmentation considérable de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en diminuant la perméabilité de la colonne telle qu'elle est exprimée dans la loi de Darcy (Eq. 1.5):

$$\frac{\Delta P}{L_{bed}} = \frac{\eta}{K_D} u \quad \text{Eq. 1.5}$$

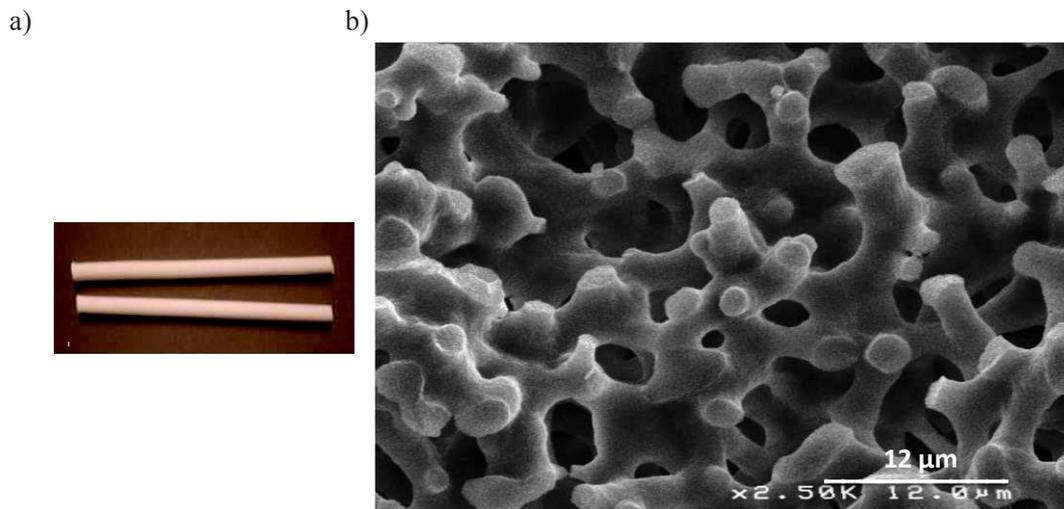
Avec  $\eta$  la viscosité du fluide,  $K_D$  la perméabilité du lit de particules et  $u$  la vitesse linéaire

A titre d'exemple, un lit fluidisé composé de particules sphériques de 7, 4 et 3 microns va développer une perte de charge ( $\Delta P/L$ ) de 7, 20 et 35 bar/cm, respectivement, pour un débit d'écoulement linéaire de 0,2 cm/s (figure 1.7)<sup>47</sup>.



**Figure 1.7.** Hauteurs équivalentes en plateaux théoriques et perte de charge en fonction du débit pour un monolithe et des particules de différentes tailles<sup>47</sup>

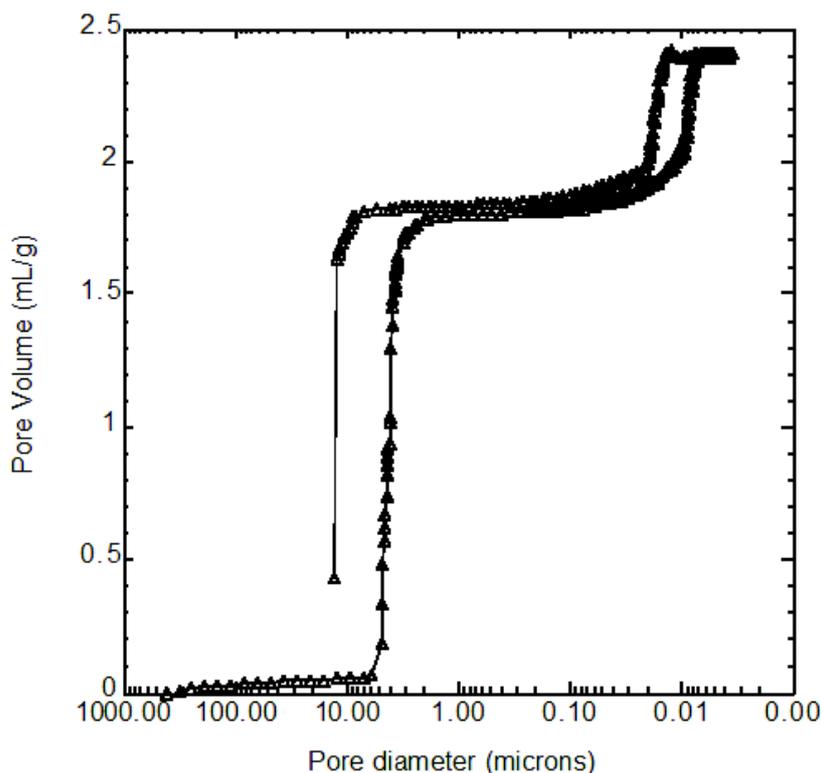
En diminuant la taille des particules d'un facteur 2, la perte de charge est augmentée d'un facteur supérieur à 5. Pour des colonnes de 4 cm, la perte de charge sera très élevée (30 à 140 bar), ce qui est habituel pour les mesures chromatographiques mais n'est pas acceptable en catalyse ou en adsorption où la perte de charge doit être minimale. La plupart du temps, des particules ayant une taille supérieure à 60 microns sont utilisées en catalyse ou en adsorption afin de réduire au maximum les pertes de charge. Pour résoudre ce problème de faible perméabilité avec les petites particules, de nouveaux matériaux, des monolithes à porosité hiérarchique macro/mésoporeux, ont été mis au point<sup>48</sup> dont la taille des macropores est de taille similaire ou supérieure à l'épaisseur de squelette (figure 1.8) contrairement aux particules sphériques où les macropores sont égaux à environ un tiers de la taille des particules.



**Figure 1.8** Photographie d'un monolithe (6 mm de diamètre et 10 cm de longueur) et image MEB du monolithe montrant des macropores de 5 microns et un squelette de 3 microns.

Un monolithe dont le squelette a une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  et une macroporosité de 2  $\mu\text{m}$  a la même efficacité et le même transfert de matière que des particules sphérique de 3  $\mu\text{m}$  mis sous forme de lit fluidisé (figure 1.7). En revanche, la perte de charge est 15 fois plus faible avec les monolithes (figure 1.7). La perméabilité dans ces monolithes est beaucoup plus élevée que dans un lit fluidisé. En effet, la perméabilité dépend du volume poreux, de la connectivité et de la taille des pores, mais aussi de leur homogénéité. Dans les monolithes, pour un même chemin de diffusion dans les mésopores (taille de particule ou épaisseur de squelette), les macropores seront plus grands et plus homogènes du fait qu'il n'y ait pas d'embouchure de pore entre les particules. La couche de stagnation à la surface des macropores sera d'épaisseur constante, ce qui n'est pas le cas pour un lit fluidisé où les points

de contact entre les particules créent des zones de stagnation de plus grande épaisseur. La diffusion à travers la couche de stagnation pour entrer dans la mésoporosité devrait être équivalente sur tout le monolithe, conduisant à un meilleur contrôle du temps de contact. La grande homogénéité de la taille des macropores dans les monolithes est mise en évidence par porosimétrie mercure avec la marche verticale au niveau de l'intrusion de mercure dans la zone des tailles micrométriques (figure 1.9).



**Figure 1.9.** Porosimétrie au mercure d'un monolithe avec des macropores de 5 microns et des mésopores de 10 nm de diamètre. Deux cycles d'intrusion (jusqu'à 4000 bar) et extrusion ont été effectués.

Ces monolithes à porosité hiérarchique macro et mésoporeux présentent un volume de macropores élevé de 1,5 à 2 mL/g et sont très stables comme le montrent les deux cycles réversibles d'intrusion de mercure effectués jusqu'à 4000 bar. La synthèse de ce nouveau type de monolithes a été découverte en 1992 par le Professeur Nakanishi<sup>48</sup> et est effectuée par une synthèse en deux étapes. Tout d'abord une séparation des phases se produit en milieu acide entre la silice revêtue de polymère (le polyéthylène glycol - PEG) et l'eau, et s'arrête lorsque la transition sol-gel a lieu. Cette étape permet la formation du réseau macroporeux avec un squelette de silice faiblement condensée. La taille du PEG permet de contrôler la taille des macropores de 2 à 20 microns pour un PEG allant de 10 à 100 kDa. Puis, une deuxième étape en milieu basique est réalisée soit dans un bain d'ammoniaque, soit par chauffage du

monolithe à 120°C en présence d'urée qui permet la formation *in situ* d'ammoniac. Cette étape permet de condenser la silice en petites particules par mûrissement d'Ostwald. La synthèse de ces monolithes de silice à porosité hiérarchique ainsi que les différents traitements possibles seront exposés plus en détail dans le troisième chapitre.

Les monolithes avec la plus petite taille de macropores et épaisseur de squelette (2 microns) ont d'abord été utilisés avec succès en chromatographie<sup>16, 17, 49</sup> et développés et commercialisés depuis les années 2000 par la société Merck sous le nom de Chromoliths®. Les monolithes à porosité hiérarchiques de 2 microns de macropores et 2 microns d'épaisseur de squelette ont la même efficacité (hauteur équivalente en plateaux théoriques,  $H_{\min} = 11$  microns) qu'un lit fluidisé de particules de 3  $\mu\text{m}$ , mais avec une perte de charge de 2 bar/cm<sup>47</sup> au lieu de 35 bar/cm et sont donc capables de fonctionner à un débit beaucoup plus élevé en comparaison au lit de particules pour la chromatographie ultra rapide. Des améliorations ont été obtenues récemment en synthèse de monolithe pour la chromatographie avec une deuxième génération de monolithes ayant de plus petits macropores de 1,2  $\mu\text{m}$  et 1,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de squelette, conduisant à des pics très fins et symétriques (hauteur équivalente en plateaux théoriques,  $H_{\min} = 6,7$  microns), même à haut débit (4 mm/s)<sup>33</sup>. Cependant, la perte de charge est augmentée d'un facteur 3 (6 bar/cm) et des monolithes de ce type ne peuvent pas être utilisés en catalyse ou en adsorption où seulement des pertes de charge inférieures à 1 bar/cm sont tolérées.

Pour tester l'efficacité de ces objets ayant un transfert de masse exceptionnel en catalyse et en adsorption, une synthèse de monolithes à porosité hiérarchique avec des macropores de 5  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de squelette de 3  $\mu\text{m}$  a été développée au laboratoire MACS de Montpellier (figure 1.8). Ces monolithes de silice disposent de toutes les exigences pour le meilleur transfert de masse au niveau des macropores et des mésopores ainsi qu'une perte de charge faible de 0,02 bar/cm. La plupart des matériaux testés dans les expériences ci-après sont des monolithes de 6 mm de diamètre et 2 à 5 cm de longueur avec une surface spécifique de 700 m<sup>2</sup>/g, un diamètre de mésopores de 10 nm, un volume de mésopores de 1,2 mL/g, une taille de macropores de 5 microns, une épaisseur de squelette de 3 microns et un volume macroporeux de 2 mL/g. Pour réaliser les expériences en flux continu, les monolithes ont été gainés avec une gaine en téflon thermorétractable, et reliés à des tubes de verre adaptés aux raccords de la pompe HPLC utilisée pour réaliser le flux de matière.

## 1.2 Les monolithes à porosité hiérarchique homogène pour la catalyse

Les monolithes de silice à porosité hiérarchique homogène de 5  $\mu\text{m}$  de macropores, 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de squelette et 10 nm de mésopores ont été fonctionnalisés de différentes manières pour créer des sites catalytiques actifs (figure 1.9) sur la surface et ont été utilisés dans plusieurs réactions catalytiques (figure 1.10).

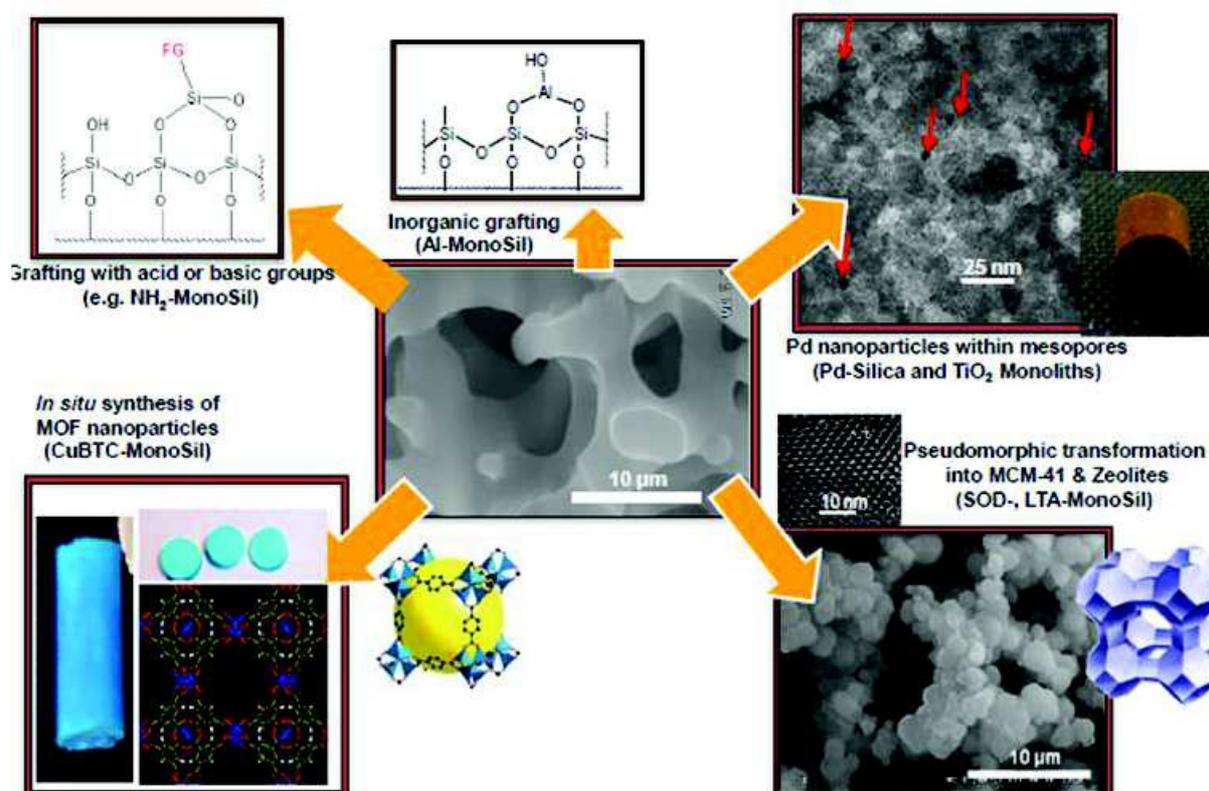
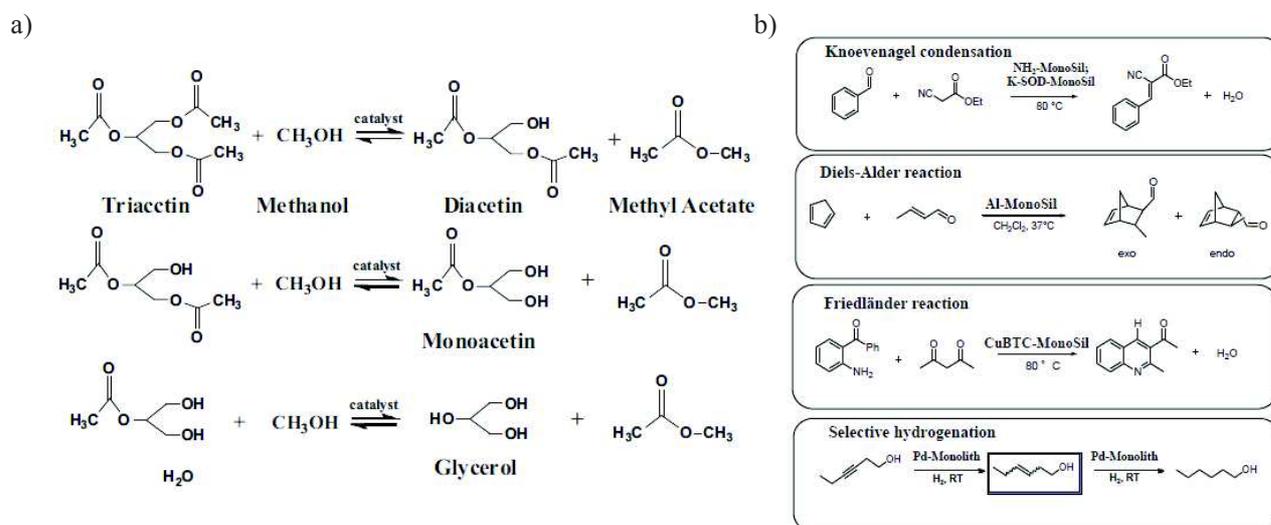


Figure 1.9. Représentation schématique des différentes fonctionnalisations des monolithes

Des fonctions amines et sulfoniques ont été greffées en flux sur des monolithes de silice pour effectuer des réactions basiques et acides, respectivement<sup>20</sup>. Le monolithe greffé par des fonctions sulfoniques a été testé dans une réaction de transestérification de la triacétine avec le méthanol (figure 1.10.a) pour imiter la réaction de transestérification des triglycérides pour la production de biodiesel. Le monolithe greffé par des fonctions amine a été testé dans la réaction de Knoevenagel (figure 1.10.b), une réaction importante pour la production de produits pharmaceutiques comme des médicaments antipaludéens (la luméfantine) ou la coumarine. Les monolithes de silice dopés avec de l'aluminium pour effectuer la réaction de Diels-Alder en flux<sup>23, 24</sup>. C'est une réaction importante pour la

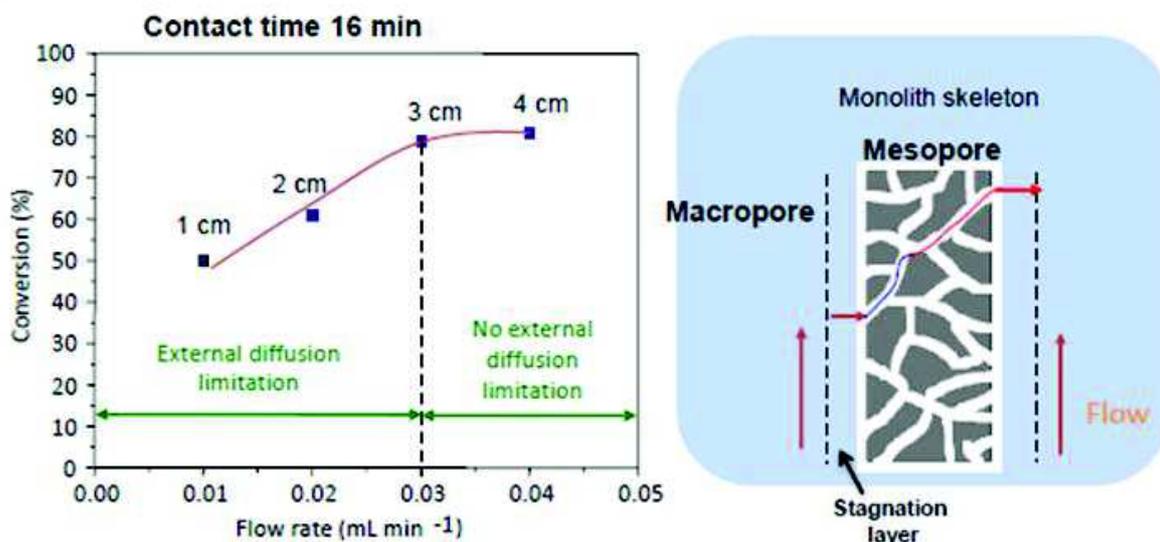
production de produits pharmaceutiques, comme la synthèse stéréosélective de la morphine. Des nanoparticules de MOF (nommé CuBTC) ont été synthétisés *in situ* dans les mésopores des monolithes pour effectuer de la catalyse avec le cuivre dans un environnement très spécifique<sup>26</sup>. Ce monolithe CuBTC a été utilisé dans la préparation des N-hétérocycles, très utiles dans la synthèse de nombreux produits pharmaceutiques. Des nanoparticules de Pd ont été synthétisées et réduites *in situ* dans la mésoporosité des monolithes pour réaliser des réactions d'hydrogénation sélective<sup>28, 29</sup>. Ce type de réaction est très recherché dans l'industrie du parfum, comme pour la production du cis-hex-3-en-1-ol avec l'odeur de feuilles qui est produit à 400 tonnes par an en batch avec le catalyseur Lindlar qui est composé de Pd dopé et de plomb, toxique, déposé sur CaCO<sub>3</sub>. Le squelette du monolithe de silice a également été transformé par synthèse pseudomorphique en zéolithes SOD et LTA, puis un échange cationique de Na<sup>+</sup> par du K<sup>+</sup> a été effectué pour faire de la catalyse basique en utilisant la réaction de Knoevenagel présentée ci-dessus<sup>22, 23</sup>. Tous les résultats et les descriptions des techniques de fonctionnalisation et des tests catalytiques sont reportés dans les publications correspondantes.



**Figure 1.10.** Réaction de transestérification de la triacétine (a) et représentation des différentes réactions catalytiques (b) effectuées avec les monolithes de la figure 1.9

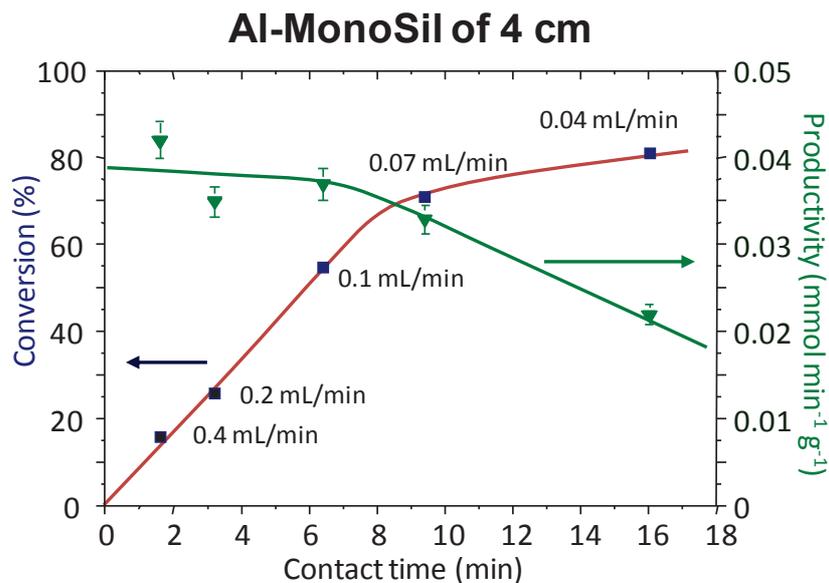
En analysant tous les résultats catalytiques obtenus avec les monolithes, plusieurs points importants ont été relevés. Tout d'abord, la longueur du monolithe doit être appropriée afin d'éviter des limitations de diffusion externe. A titre d'exemple, la réaction de Diels-Alder a été étudiée avec des monolithes de 6 mm de diamètre et de 1, 2, 3, et 4 cm de longueur avec des débits croissants dans la même proportion (0,01, 0,02, 0,03, et 0,04 mL/min) pour garder le même temps de contact<sup>24</sup>. Pour un temps de contact de 16 min, la conversion de la réaction

augmente lorsque l'on augmente le débit du flux et se stabilise pour un débit au-dessus de 0,03 mL/min (figure 1.11). Cela signifie qu'au-dessous de 0,03 mL/min, la réaction présente une limitation de diffusion externe et qu'un débit au-dessus de 0,03 mL/min doit être appliqué pour traverser la couche de stagnation présente à la surface des macropores.



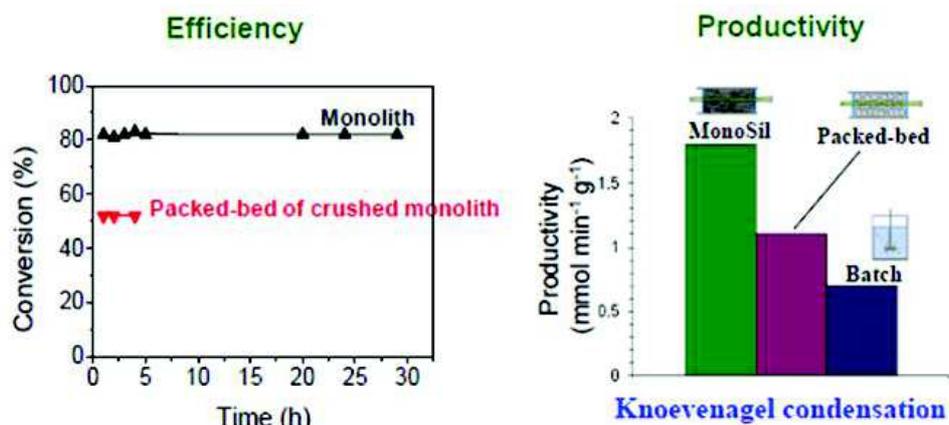
**Figure 1.11.** Conversion en fonction du débit d'écoulement pour la réaction de Diels-Alder avec de l'alumine greffée sur des monolithes de silice avec une longueur différente afin de maintenir le temps de contact constant<sup>24</sup>. Représentation schématique de la limitation de la diffusion externe du fait de la couche de stagnation présente à la surface du squelette.

Ceci est un bel exemple qui illustre comment ces matériaux peuvent être utilisés de manière très simple pour élucider les questions de transfert de matière. Pour cette réaction, le rapport du diamètre et de la longueur du monolithe doit être de 1:5 ou 1:7 ou au-dessus. Classiquement en catalyse, le rapport entre le diamètre et la hauteur utilisé pour un réacteur à lit fluidisé est dans la gamme comprise entre 1:3 et 1:5. Pour les monolithes de 6 mm de diamètre, il est donc préférable de d'abord tester la réaction avec un monolithe de 3 ou 4 cm de longueur et ensuite essayer d'optimiser le temps de contact et le débit pour accroître la productivité, exprimée en nombre de molécules produites par volume de lit et par heure. Pour la réaction de Diels-Alder avec un monolithe de 4 cm de longueur, le débit a été augmenté (contribuant à la diminution du temps de contact) pour atteindre un maximum de productivité de 0,035 mmol/min/g pour un débit à 0,07 mL/min (figure 1.12)<sup>24</sup>.



**Figure 1.12.** Conversion et productivité en fonction du temps de contact pour la réaction de Diels-Alder avec de l'alumine

Une seconde caractéristique importante est la très bonne efficacité et productivité obtenues avec le monolithe par rapport aux essais en lit fluidisé et en batch, en utilisant le même monolithe broyé en particules de 60  $\mu\text{m}$  (figure 1.13).

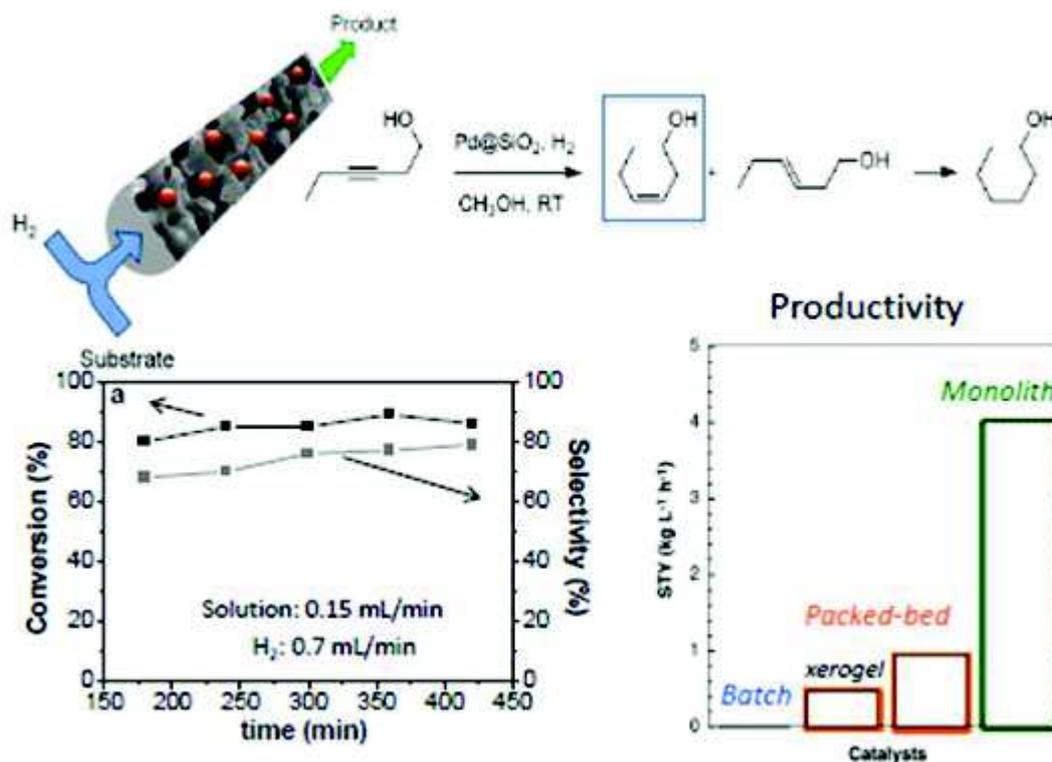


**Figure 1.13.** Conversion en fonction du temps pour la réaction de Knoevenagel d'un monolithe greffé avec l'aminopropylsilane et pour un lit fluidisé constitué du même monolithe broyé (taille de particule de 60 microns). Comparaison de la productivité entre le monolithe et le lit fluidisé du même monolithe broyé<sup>20</sup>

La même masse de monolithe a été utilisée pour les 3 expériences. La taille de 60 microns pour les particules a été choisie afin d'avoir la même perte de charge dans la colonne de lit fluidisé. Pour toutes les réactions catalytiques présentées ci-dessus (figure 1.10), une conversion constante et stable avec les monolithes a été remarquée, qui est supérieure à la conversion obtenue avec le même monolithe broyé en particules et utilisé comme lit fluidisé.

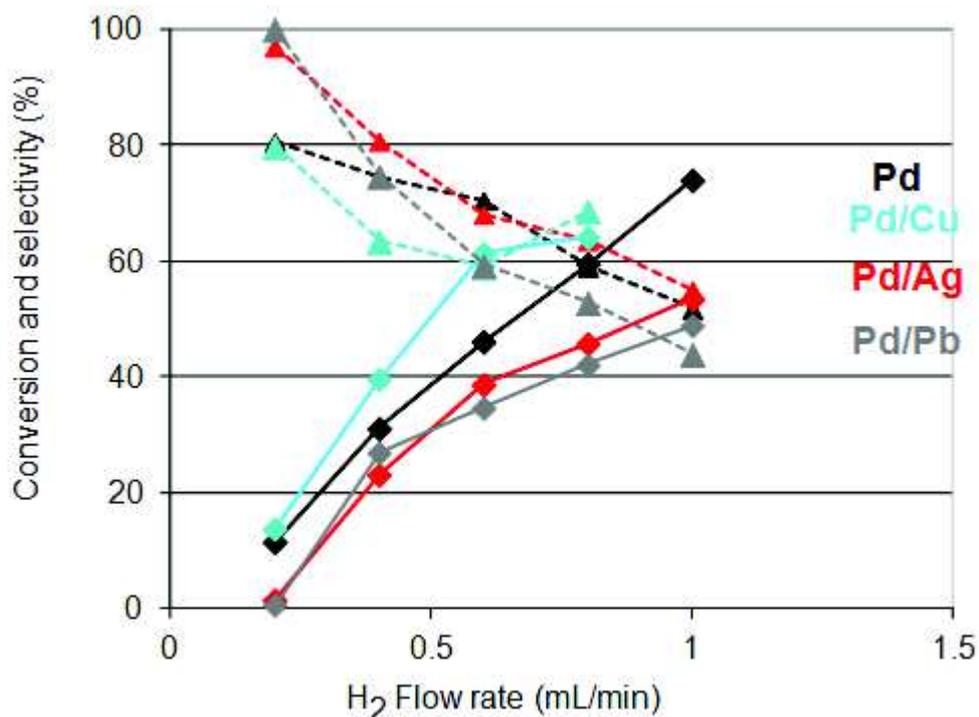
Ce comportement peut être expliqué par le réseau de macropores plus homogène dans les monolithes, avec une couche de stagnation uniforme à la surface des macropores conduisant à un temps de contact homogène. Le temps de contact dans une colonne de lit fluidisé remplie avec la même masse de monolithe sera plus élevé en considérant que le temps de contact est le rapport entre le volume total des pores et le débit d'écoulement. Dans un lit de particules, un volume macroporeux supplémentaire est présent (environ 1 mL/g comme le montre la figure 1.6) entre les particules. Cependant, même si le temps de contact est plus élevé (et devrait donner une conversion plus élevée), l'existence de jonctions entre les particules entraîne des ouvertures de pores, créant localement des zones de stagnation plus épaisses et plus difficiles à passer pour les molécules. En outre, une couche supplémentaire de stagnation autour des particules de 60 microns est également formée. Ces deux obstacles supplémentaires limitent le transfert de matière comme en témoignent la diminution de conversion. Cette macroporosité supplémentaire va ajouter un autre terme A dans l'équation de Van Deemter :  $H = A_1 + A_2 + B/u + Cu$ , où  $A_1$  est le transfert de matière dans le réseau de macropores du monolithe et  $A_2$  le transfert de matière dans le réseau de macropores entre les particules de 60 microns. En termes de rendement de productivité ou de rendement espace-temps, les monolithes sont au moins deux fois plus productifs en comparaison au lit fluidisé et trois fois plus productifs en comparaison à des tests en batch pour toutes les réactions catalytiques testées. Pour des réactions catalytiques impliquant des réactifs gaz et liquides, comme l'hydrogénation sélective de l'hexyn-1-ol (figure 1.14), les monolithes présentent une très bonne capacité à mélanger le gaz ( $H_2$ ) et le liquide et une productivité 4 fois supérieure à celle obtenue avec le lit fluidisé a été obtenue<sup>28, 29</sup>.

Une comparaison a été faite avec un lit fluidisé rempli avec un monolithe broyé présentant une porosité hiérarchique de macropores et mésopores et un lit fluidisé rempli d'un xérogel purement mésoporeux. Une productivité deux fois plus faible a été trouvée pour le xérogel montrant l'importance d'une porosité hiérarchique macro/mésopores dans des particules de catalyseurs pour des lits fluidisés. La conversion et la sélectivité obtenues avec les monolithes (1,3% de Pd en masse) dans l'hydrogénation sélective est stable dans le temps (80% de conversion; 80% de sélectivité) (figure 1.14) et conduisent à une productivité 10 fois plus élevée en comparaison à des expériences en batch réalisées dans le secteur industriel avec le catalyseur Lindlar  $Pb, Pd@CaCO_3$ .



**Figure 1.14.** Conversion et sélectivité en fonction du temps pour l'hydrogénation sélective du hex-3-yn-1-ol avec un monolithe contenant des nanoparticules de Pd<sup>29</sup>. Comparaison des rendements espace-temps (STY : Space Time Yield) (productivité) entre un monolithe, un lit fluidisé rempli du même monolithe broyé, un lit fluidisé rempli d'un xérogel (gel mésoporeux sans macroporosité) et un réacteur en batch en utilisant le monolithe broyé<sup>28</sup>

Cependant, le catalyseur Lindlar est plus sélectif (89% de sélectivité) que les monolithes, où seules les nanoparticules de Pd ont été utilisées, sans aucun additif en plomb (qui est toxique et doit donc être remplacé). Certains tests avec quelques additifs métalliques supplémentaires (métal/Pd = 1/3) comme Pb, Ag (aussi communément utilisé dans l'industrie pour l'hydrogénation sélective) et Cu (très efficace à l'échelle de laboratoire<sup>50</sup>) ont été réalisés, mais aucune augmentation de la sélectivité n'a été remarquée (figure 1.15). La productivité très élevée obtenue avec les monolithes pour l'hydrogénation sélective est très prometteuse, et des améliorations restent à faire en terme de sélectivité. Nous pouvons imaginer l'optimisation de la distribution des nanoparticules de Pd ou utiliser des nanoparticules bimétalliques en partant de monolithes de silsesquioxane<sup>51-53</sup> et d'autres supports comme les monolithes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>25</sup> ou TiO<sub>2</sub><sup>28</sup>.



**Figure 1.15.** Conversion (en pointillés) et la sélectivité (trait plein) en fonction du temps pour l'hydrogénation sélective de l'hexynol avec des additifs métalliques

D'autres groupes de recherche commencent à utiliser ces nouveaux types de microréacteurs pour la catalyse<sup>50-54</sup> et des résultats exceptionnels ont été obtenus dans la biocatalyse en greffant une enzyme (l'invertase) sur les monolithes. Cette enzyme a été utilisée pour transformer le saccharose en glucose et fructose<sup>54</sup>. Une réactivité 1000 fois supérieure à celle de l'enzyme native et de l'enzyme immobilisée dans un monolithe broyé en batch a été obtenue. Les propriétés de transfert de masse exceptionnelles de ces monolithes, menant à un contrôle précis du temps de contact, ouvrent donc la voie pour augmenter la productivité dans une large gamme de réactions catalytiques.

### 1.3 Perspectives nouvelles en catalyse

#### 1.3.1 Les monolithes de carbone à porosité hiérarchique pour l'électrocatalyse

En raison de leurs propriétés inhérentes, à savoir la conductivité électrique et thermique, l'inertie chimique, la stabilité thermique, le faible coût, et leur capacité à fournir de grandes surfaces, les matériaux poreux à base de carbone sont d'un grand intérêt. Ils offrent une large gamme d'applications, en particulier lorsque des conductivités thermiques et/ou électriques sont nécessaires. Ainsi, les carbones poreux ont été largement utilisés comme électrocatalyseurs, supports catalytiques, électrodes et matériaux hôtes pour la séparation par

adsorption ou pour le stockage de gaz (hydrogène, dioxyde de carbone). De la même façon que les monolithes de silice, les monolithes de carbone utilisés comme électrodes ont le potentiel de fournir un transport efficace et un accès facile à l'électrolyte et aux réactifs pour l'ensemble du système. A titre d'exemple, des monolithes de carbone avec une macroporosité hétérogène ont été utilisés comme supports pour l'électrocatalyse enzymatique<sup>55-60</sup>. Parmi les différentes voies de synthèse mises au point pour concevoir des carbones poreux monolithiques, il y a l'empreinte de monolithes de silice hiérarchiques via la carbonisation hydrothermale de (poly)saccharides tels que le glucose, le saccharose et l'amidon<sup>61</sup>. Après le traitement hydrothermal et une pyrolyse sous atmosphère inerte, des monolithes revêtus de carbone ont été obtenus avec un remplissage partiel ou total du réseau mésoporeux selon la quantité de sucre utilisée. Les répliques monolithiques en carbone peuvent être obtenues après élimination de la silice. La surface spécifique et le volume poreux ont atteint jusqu'à 1400 m<sup>2</sup>/g et 3,1 g/mL respectivement, sans modifier le réseau macroporeux homogène et l'aspect monolithique du monolithe parent. Ces monolithes de carbone ont été utilisés comme support soufré pour des batteries lithium-soufre. Toutefois, en raison de leur volume poreux élevé, les répliques de carbone sont plutôt fragiles par rapport aux monolithes de silice natifs. Un monolithe de silice recouvert de carbone pourrait être utilisé à la place afin de garder une stabilité mécanique. De nombreuses applications prometteuses sont attendues, en particulier pour l'électrocatalyse en flux continu, la bio-électrocatalyse mais aussi des réactions catalytiques nécessitant le contrôle du transfert de chaleur.

### 1.3.2 Les monolithes TiO<sub>2</sub> à porosité hiérarchique pour la photocatalyse

Le TiO<sub>2</sub> sous forme anatase est un photocatalyseur efficace sous UV pour la dégradation des polluants de l'air et en solution aqueuse. La plupart du temps, il est utilisé comme suspension de nanoparticules comme le P25 (Degussa) bien connu. La difficulté avec les nanoparticules est de les séparer du milieu liquide. La mise en forme du TiO<sub>2</sub> en monolithes pourrait être une solution pour les procédés en flux continu de traitement des eaux usées par oxydation avancée. Au laboratoire de l'équipe MACS de Montpellier, pour tester l'activité photocatalytique des monolithes de TiO<sub>2</sub> à porosité hiérarchisée, il a d'abord été effectué un test préliminaire en batch de dégradation d'un colorant, l'Orange-G, en solution aqueuse. La synthèse des monolithes TiO<sub>2</sub> a été adaptée de celle publiée par le Professeur Nakanishi<sup>62, 63</sup>. Les monolithes de TiO<sub>2</sub> (comme les monolithes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>25, 64</sup>) sont plus difficiles à obtenir car une rétractation forte se produit en cours de gélification. Des monolithes avec un diamètre de 3 mm ont été obtenus en morceaux de 1 à 2 cm de longueur

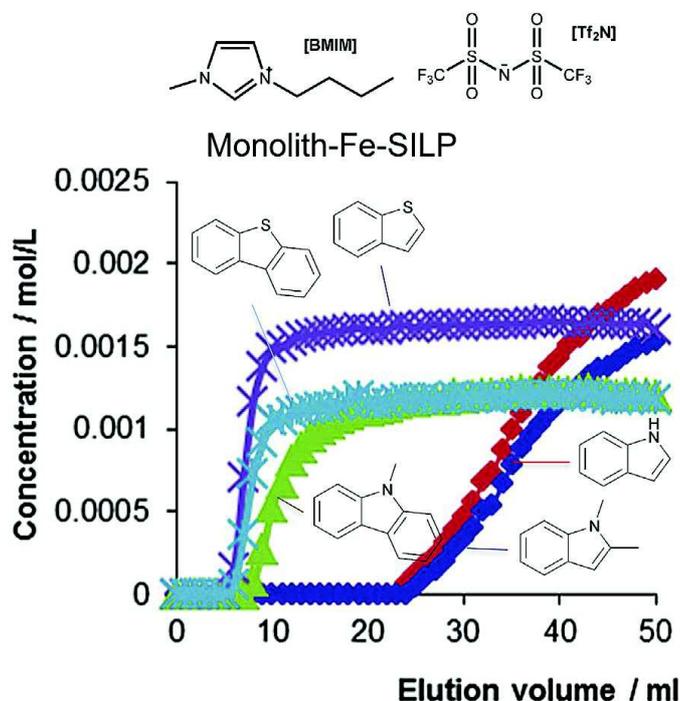
dont le squelette est constitué d'une agglomération de cristallites d'anatase. Les monolithes de 1 cm de longueur ont été immergés dans une solution de 80 mg/L de colorant et ont été exposés soit à une lampe UV, soit à la lumière du soleil. Un essai à blanc a également été effectué dans l'obscurité. Au bout de 5 h sous lampe UV et à la lumière du soleil, la concentration de colorant a diminué de  $53,9 \pm 0,1$  et  $49,5 \pm 1,1$  mg/L, respectivement, révélant une activité catalytique pour la dégradation du colorant par les monolithes  $\text{TiO}_2$ . Dans le noir, la concentration de colorant est de  $61,3 \pm 0,1$  mg/L indiquant un phénomène d'adsorption du colorant dans le monolithe. Une exposition plus longue à l'UV et à la lumière solaire doit être effectuée car la dégradation du colorant en statique est lente. Ces résultats préliminaires mettent en évidence, dans tous les cas, la possibilité d'utiliser les monolithes  $\text{TiO}_2$  dans des procédés photocatalytiques.

### **1.4 Les monolithes à porosité hiérarchiques homogène en adsorption**

#### 1.4.1 Les monolithes pour la déazotation de carburants

D'autres applications comme l'élimination des polluants ont été testées avec ces monolithes à porosité hiérarchique. Les carburants (essence et diesel) contiennent beaucoup d'impuretés tels que les composés aromatiques de soufre et d'azote, et des molécules responsables de l'émission de gaz toxiques comme le  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$  des moteurs de véhicule. Le développement de catalyseurs et de procédés très actifs pour l'hydrotraitement est devenu un enjeu majeur pour les raffineurs afin de réduire la pollution atmosphérique. La législation environnementale est de plus en plus drastique sur le contenu en soufre des carburants. Des traitements d'hydrodésulfuration puissants existent, mais les catalyseurs efficaces (sur la base de  $\text{MoS}_2$  combiné avec du Ni ou du Co -  $\text{NiMoS}_2$  ou  $\text{CoMoS}_2$  déposé sur alumine) sont désactivés par la présence de composés aromatiques azotés. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer ces impuretés azotées avant d'effectuer l'hydrotraitement. Cela pourrait se faire en batch, en utilisant les liquides ioniques pour piéger les composés aromatiques azotés. Mais, après un certain temps, la purification du liquide ionique devient nécessaire et il doit être distillé, ce qui consomme beaucoup d'énergie. Pour éviter cette étape coûteuse, le liquide ionique (BMIM TFSI) est supporté sur des monolithes et un combustible synthétique composé d'un mélange heptane/toluène (4/1 en volume) contenant différents types de composés aromatiques soufrés (benzothiophène, dibenzothiophène) et des composés aromatiques azotés (indole, diméthylindole, N-méthylcarbazole) a circulé en flux au travers du monolithe<sup>30</sup>. Les courbes de percée obtenues montrent que l'indole a été sélectivement retenu sur le monolithe, et non sur un lit fluidisé composé de silice commerciale de 60

microns présentant des mésopores de même taille. L'ajout de cuivre dans le liquide ionique permet de capturer de manière sélective l'indole dans le lit fluidisé de particules de silice et tous les composés azotés dans les monolithes (figure 1.16).



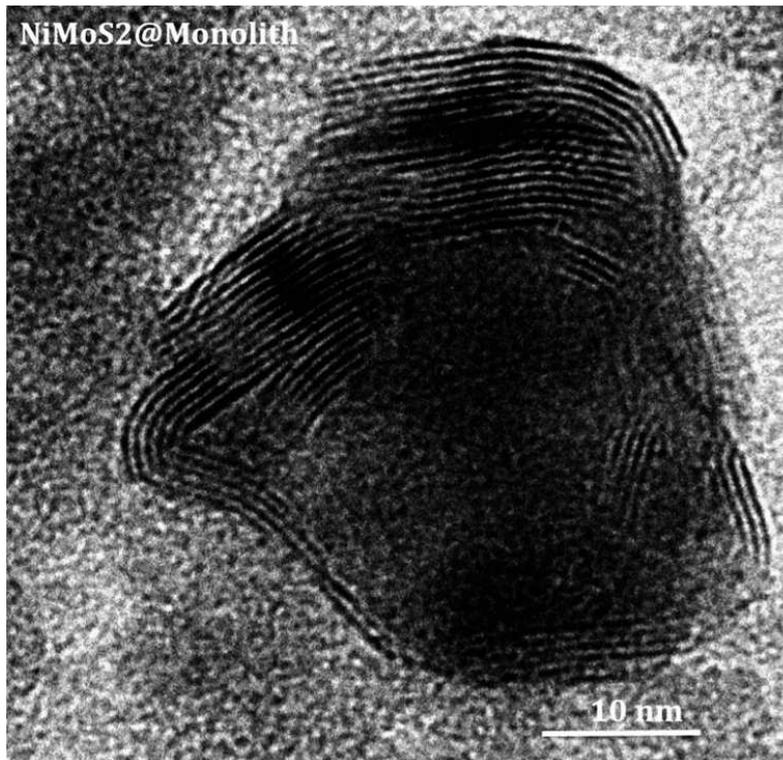
**Figure 1.16.** Courbe de percée d'adsorption des impuretés aromatiques azotées d'un combustible synthétique avec un liquide ionique (BMIM TFSI) supporté sur des monolithes contenant du fer<sup>30</sup>

Le réseau de macropores homogène du monolithe permet une meilleure accessibilité aux sites actifs et une performance plus élevée, permettant une déazotation sélective des carburants. L'ajout de fer dans le liquide ionique dans les monolithes permet de piéger sélectivement l'indole et le diméthylindole conduisant à une huile contenant seulement 33% de ses composés azotés initiales. La colonne de monolithe peut être régénérée en faisant circuler de l'heptane pur afin de récupérer les composés azotés adsorbés et nettoyer la colonne. Ainsi, un autre cycle de déazotation de carburant peut être réalisé avec la même efficacité. Même dans les applications d'adsorption, les monolithes ont montré une meilleure efficacité que les réacteurs à lit de particules.

#### 1.4.2 Perspective innovante pour la déazotation de carburants

Le MoS<sub>2</sub> dopé au Ni (NiMoS<sub>2</sub>) est un catalyseur d'hydrotraitement très efficace. Le NiMoS<sub>2</sub> est habituellement supporté sur alumine et utilisé en lit fluidisé. Les propriétés de surface et la morphologie du NiMoS<sub>2</sub> sont d'une importance primordiale pour ses performances catalytiques: les sites les plus actifs sont obtenus lorsque la structure lamellaire

de MoS<sub>2</sub> présente des marches avec le Ni sur leurs bords. L'effet des catalyseurs NiMoS<sub>2</sub> a été attribué à la quantité d'atomes de Ni présente sur les bords des couches de MoS<sub>2</sub> et également par le transfert électronique qu'induit l'atome de Ni sur les atomes de Mo situés sur ces sites<sup>65</sup>.<sup>66</sup>. Pour améliorer les performances des NiMoS<sub>2</sub>, il y a nécessité de renforcer sa structuration et de favoriser ces bords-là. Différentes stratégies ont été utilisées, par exemple, en créant des mésopores dans la structure<sup>67</sup> ou par la synthèse de nanoparticules<sup>68</sup>. Cette dernière peut être faite avec un liquide ionique qui conduit à une agrégation de nanoparticules auto-supportées<sup>68</sup>. Toutefois l'approche industrielle utilise le polyoxométallate (NiMo) Keggin adsorbé sur de l'alumine mésoporeuse suivi d'une décomposition thermique et d'une étape de sulfuration avec l'H<sub>2</sub>S. Il a été développé, en collaboration avec l'équipe ChV de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier (Laurence Courtheoux) une synthèse originale *in situ* de nanocristaux NiMoS<sub>2</sub> à l'intérieur des monolithes, sans utiliser une étape de sulfuration. Le monolithe est imprégné par une solution aqueuse de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, séché et réimprégné avec une solution de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et séché une nouvelle fois. Le monolithe devient gris foncé, caractéristique de la formation de la phase NiMoS<sub>3</sub>, qui se transforme en NiMoS<sub>2</sub> après un traitement à 550°C sous argon. Des nanocristaux de NiMoS<sub>2</sub> sont présents sous forme d'agrégats à la surface des macropores et des nanoparticules bien définies de 30 nm sont présentes à l'intérieur des mésopores (figure 1.17). Une optimisation de cette synthèse serait de concentrer les nanocristaux à l'intérieur de la mésoporosité et pourrait conduire à de nouvelles améliorations dans le procédé d'hydrotraitement. Cependant, afin d'être testé dans des applications en flux, une amélioration du gainage est nécessaire. En effet les gaines utilisées traditionnellement se dégradent à 200°C alors que cette réaction catalytique est réalisée à haute température (400°C).



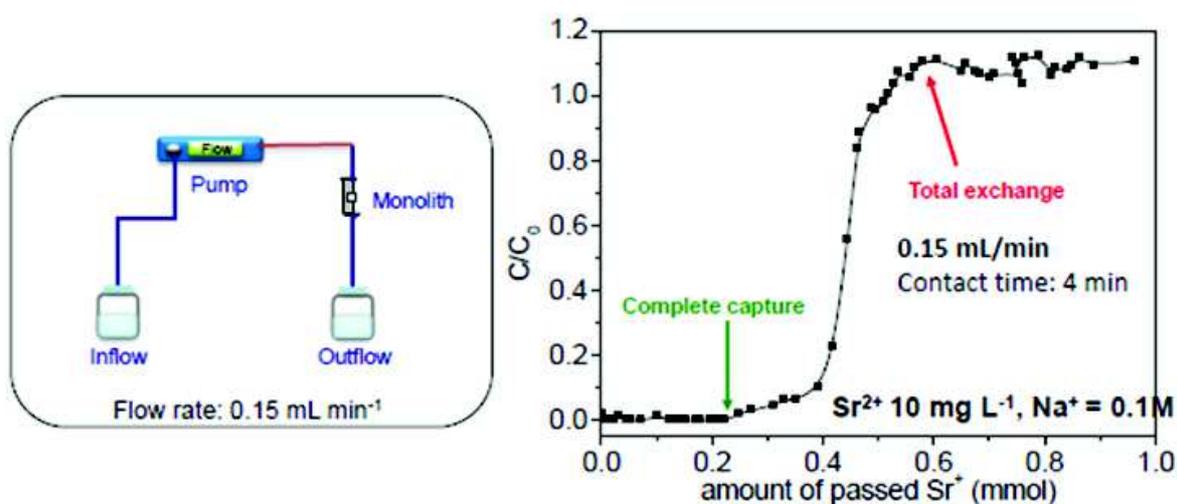
**Figure 1.17.** Nanoparticules de NiMoS<sub>2</sub> formées *in situ* dans la mésoporosité d'un monolithe de silice.

#### 1.4.3 Les monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des cations radioactifs présents dans les effluents nucléaires

Tout au long de ce chapitre, nous avons montré l'avantage des monolithes pour effectuer des réactions en flux. Ces matériaux ont prouvé leur efficacité en chromatographie, en catalyse et en adsorption. C'est pour cela que nous choisirons ce matériau pour l'application en décontamination des eaux radioactives en flux.

Les effluents radioactifs aqueux contiennent des cations radioactifs tels que le <sup>137</sup>Cs (émetteurs bêta-gamma) et le <sup>90</sup>Sr (émetteur bêta) avec un temps de demi-vie d'environ 30 ans. Les eaux usées radioactives deviennent de plus en plus complexes avec plusieurs cations en compétition car la contamination a souvent lieu dans des solutions salées avec du NaCl principalement présent, ou même des effluents plus complexes tels que l'eau de mer contaminée (catastrophe de Fukushima) contenant un grand nombre de cations : Na<sup>+</sup> (9,6 g/L), Ca<sup>2+</sup> (0,4 g/L), Mg<sup>2+</sup> (1,28 g/L), K<sup>+</sup> (0,5 g/L), et Sr<sup>2+</sup> (7,8 mg/L) (non radioactif). Les zéolithes ont été utilisées dans le cas de Fukushima pour éliminer sélectivement le Cs et le Sr et ont conduit à un grand volume de matières contaminées à stocker. Les zéolithes utilisées pour la décontamination des eaux de Fukushima (par le procédé Kurion) se présentent sous

forme de billes qui garnissent des colonnes industrielles et ont permis de traiter des volumes très importants avec des facteurs de décontamination très élevés. Cependant, les exigences en terme de sécurité imposent d'avoir moins de 10% de matières pulvérulentes dans une colonne. Il y a donc un besoin de trouver des technologies innovantes, et les monolithes sont des candidats intéressants car ils permettent une automatisation du procédé et également d'avoir directement un matériau de stockage. Des monolithes zéolithiques LTA ont été synthétisés par transformation pseudomorphique de monolithes de silice. La synthèse de LTA a été optimisée afin d'adapter la vitesse de dissolution de la silice par rapport à la vitesse de cristallisation de LTA, conduisant à un monolithe macroporeux dont le squelette est formé par l'association de cristaux microniques de LTA<sup>23, 27</sup>. Ce monolithe LTA a été testé pour le piégeage du Sr (10 mg/L) (figure 1.18) en présence de NaCl (0,1 M) à un débit de 0,15 mL/min. La courbe de percée montre une capture complète de 0,37 mmol/g et un échange total à 0,86 mmol/g. En batch, la zéolithe LTA montre une capture de seulement 0,22 mmol/g après 24 h et les résines échangeuses d'ions seulement 0,05 mmol/g en flux pour la même concentration initiale de Sr. L'utilisation de résines échangeuses d'ions doit être évitée car, sous irradiation, elles peuvent produire de l'hydrogène et exploser après un stockage prolongé. Une fois de plus, nous démontrons que les monolithes à porosité hiérarchisée permettent d'avoir une meilleure efficacité dans les procédés d'adsorption et d'échange ionique grâce à leur meilleure accessibilité aux sites actifs.



**Figure 1.18.** Courbe de percée d'adsorption du Sr<sup>2+</sup> dans une solution aqueuse saline avec un monolithe LTA dont le squelette est fait d'agrégation de cristaux de taille comprise entre 1 et 2 microns<sup>27</sup>

Les monolithes LTA ont été testés avec une eau simulée de Fukushima contenant beaucoup de cations en compétition et avec du Sr radioactif (5,5 ng/L, 28 kBq/L) et a révélé une grande potentialité pour éliminer sélectivement le Sr de la solution<sup>27</sup>. L'activité des eaux de Fukushima en <sup>90</sup>Sr et <sup>137</sup>Cs est très élevée (10<sup>7</sup> à 10<sup>9</sup> Bq/L) et nécessite donc des facteurs de décontamination de 10<sup>7</sup> à 10<sup>9</sup> pour pouvoir les rejeter dans l'océan. La LTA est connue pour suivre l'ordre de sélectivité: Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> <sup>3</sup>. Pour un facteur de décontamination de 10, 1 g de monolithe LTA a permis de traiter 4 fois plus de volume de solution radioactive par rapport au même monolithe broyé en batch. En d'autres termes, l'utilisation des monolithes LTA permettra d'avoir 4 fois moins de matériau à stocker pour un même volume de solution traitée, avec en plus l'avantage d'améliorer la sécurité du procédé car il n'y a pas de poudres à manipuler. De plus, le monolithe peut être stocké directement. Un facteur de décontamination de 100 (exigé par les Japonais pour l'eau de Fukushima), pourrait être atteint avec un monolithe de LTA, mais pas avec de la poudre LTA. Les monolithes zéolithiques sont donc des candidats prometteurs pour le traitement des effluents radioactifs complexes. Pour l'instant, l'inconvénient est le faible débit (0,15 mL/min) nécessaire avec ce monolithe en raison de la cinétique d'échange des cations.

Certaines améliorations de la performance pourraient être atteintes avec un meilleur accès aux sites d'échange. L'objectif de cette thèse sera donc d'améliorer cette accessibilité aux sites d'échange des monolithes zéolithiques. Pour ce faire, plusieurs étapes qui constitueront la suite de ce manuscrit seront réalisées. Dans un premier temps, il est nécessaire d'optimiser la synthèse des monolithes de silice car ils constituent le matériau de base de nos travaux et nous avons démontré tous leurs potentiels. Ensuite, une optimisation de la transformation pseudomorphique en monolithe LTA sera réalisée, en améliorant l'accessibilité aux sites d'échange par la création de mésoporosité dans ces matériaux macro- et microporeux. Nous présenterons également la synthèse de monolithes FAU-X, car cette zéolithe est sélective pour le Cs. Enfin, les meilleurs matériaux seront retenus et leur étude en décontamination pour le piégeage des cations Sr et Cs sera réalisée.

## 1.5 Conclusion

La structuration de catalyseurs ou d'adsorbants sous la forme de monolithes à porosité hiérarchique homogène et bien définie (macro / mésoporeux) apporte une nette amélioration de leur efficacité, de leur sélectivité et de leur durée de vie. Plusieurs exemples de réactions catalytiques améliorées ou des procédés d'adsorption dans des milieux liquides ont été mis en évidence en utilisant ce nouveau type de microréacteurs monolithiques, dû essentiellement au

réseau homogène de macropores menant à un meilleur transport de matière et un accès facilité aux sites actifs. Le temps de contact de la réaction peut être contrôlé avec précision avec ce genre de microréacteurs et ouvre la voie à l'amélioration de nombreuses réactions.

Ces monolithes avec des petits macropores (1,5 microns) sont commercialisés sous forme de colonnes chromatographiques, mais présentent une perte de charge élevée. Nous pouvons envisager que des monolithes avec de plus grands macropores de 5 microns aient aussi une place sur le marché de la catalyse et de l'adsorption car leur perte de charge est beaucoup plus faible. L'inconvénient actuellement pour l'utilisation de ces nouveaux microréacteurs est la technique de gainage. Dans la chromatographie, Merck utilise un polymère (PEEK) comme gaine, et d'autres groupes, comme en bio-catalyse, utilisent des résines époxy. Dans notre laboratoire, nous utilisons une gaine en téflon thermorétractable. Toutes ces gaines ne permettent d'envisager que des procédés à basse température, inférieure à 40-50°C pour le polymère et 100°C pour la gaine en téflon, et un nouveau type de gainage doit être découvert pour un développement plus général de ces microréacteurs pour des procédés à haute température.

Ces monolithes peuvent être synthétisés avec une grande diversité de composition et utilisés dans différents domaines d'applications où le transfert de masse et la diffusion doivent être optimisés. D'ailleurs, de nouvelles compositions de monolithes à porosité hiérarchique homogène, avec un réseau de macropores ont été récemment synthétisés dans la littérature: CuBTC<sup>69</sup>, le phosphate de zirconium<sup>70</sup>, le nitrure de titane<sup>71</sup>, la cordiérite<sup>72</sup>, HDL<sup>73</sup>, CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et BaTiO<sub>3</sub> Perovskite<sup>74</sup> ouvrant la voie à un large développement de ce nouveau type de microréacteurs monolithiques en catalyse et en adsorption.





# CHAPITRE 2 :

## Matériels et méthodes



## 2.1 Techniques de caractérisation

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés est nécessaire pour obtenir des informations sur leur structure, leur morphologie, leur composition, leur environnement chimique et leur réactivité.

Dans notre cas, les mesures de porosimétrie (par volumétrie d'azote et quelques porosimétries mercure) vont nous permettre de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la taille de pore de nos matériaux à porosité hiérarchique. La structure de nos matériaux ainsi que la taille de plusieurs éléments (squelette, macropores, cristaux de zéolithes ...) seront étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous allons également faire des mesures de diffractométrie aux rayons X afin de déterminer la cristallinité de nos matériaux ainsi que l'organisation ordonnée des mésopores. Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées pour déterminer la quantité d'eau ainsi que la quantité de molécules greffées sur nos matériaux. L'analyse EDX et l'analyse élémentaire (par spectroscopie de masse à plasma induit – ICP à l'Institut des Sciences analytiques de Villeurbanne) ont été effectuées pour déterminer les éléments présents ainsi que leurs quantités respectives.

### 2.1.1 La volumétrie d'adsorption/désorption d'azote

L'analyse d'adsorption de molécules de gaz (par exemple d'azote) dans un matériau est une technique répandue pour la caractérisation des structures poreuses<sup>75, 76</sup>. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permettent d'obtenir des données essentielles comme la surface spécifique, la taille des mésopores, la distribution de la taille des mésopores, les volumes micro- et mésoporeux accessibles et la polarité de surface.

Dans une isotherme typique, la quantité de matière adsorbée et désorbée est tracée en fonction de la pression partielle de l'adsorbat. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont classées en six types différents de I à VI selon IUPAC<sup>77</sup> (figure 2.1), chaque type est représentatif d'un type de matériau.

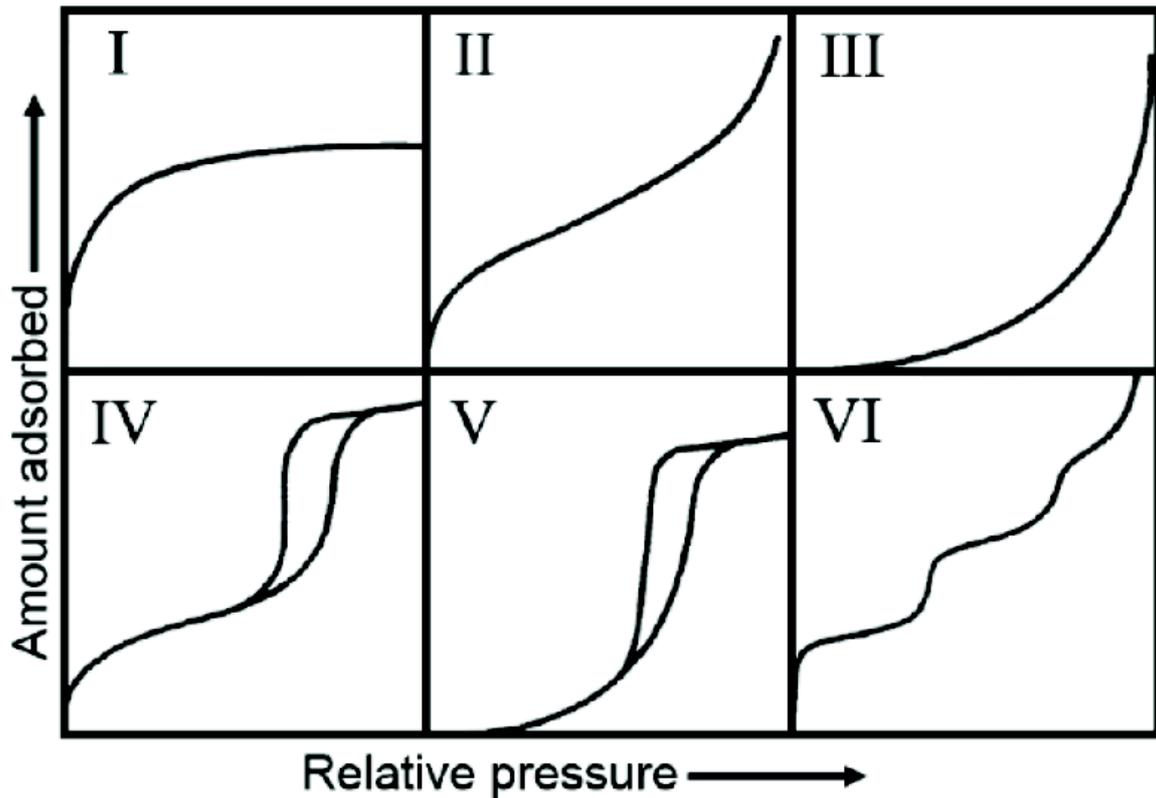
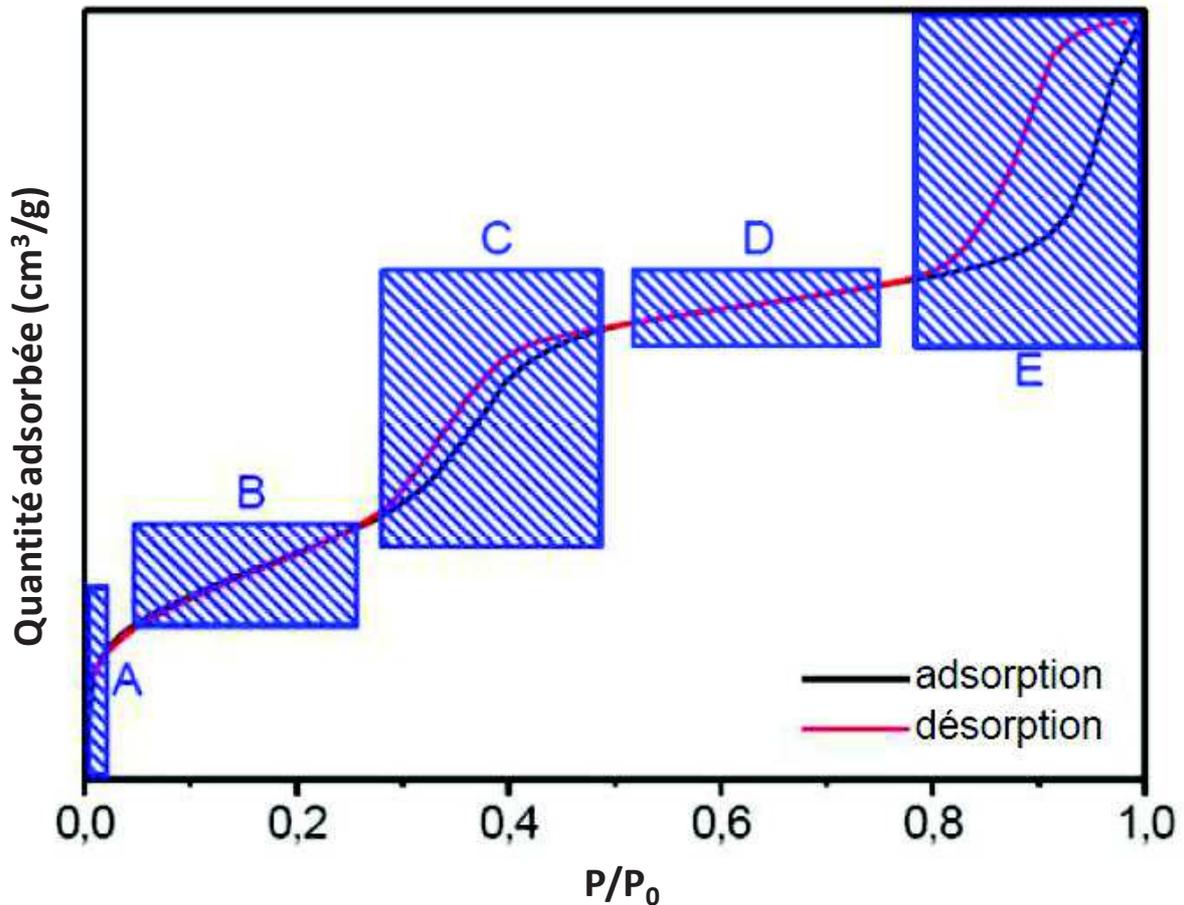


Figure 2.1. Isothermes d'adsorption/désorption de types I à VI<sup>77</sup>

Les différents types d'isothermes sont liés aux mécanismes d'adsorption et peuvent être traduits de la manière suivante :

- L'isotherme de type I est obtenue dans le cas de matériaux microporeux. L'existence d'une horizontale traduit une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. C'est l'isotherme que l'on observe le plus souvent dans le cas des zéolithes.
- L'isotherme de type II est caractérisée par un accroissement progressif de la quantité adsorbée. Cette isotherme est obtenue avec des matériaux non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée augmente progressivement. On parle alors d'une adsorption multimoléculaire ou en multicouches.
- L'isotherme de type IV obtenue pour des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. On observe également une hystérésis due à la différence entre la pression d'adsorption et de désorption. En effet, la désorption du gaz condensé dans les mésopores s'effectue à l'équilibre par retrait du ménisque alors que l'adsorption nécessite une surpression pour initier la transition de phase gaz-liquide dans le pore.

- Les isothermes de type III et V sont équivalentes aux isothermes II et IV mais pour des interactions adsorbant/adsorbat très faibles qui se traduisent par un changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, comme pour de l'eau dans les matériaux hydrophobes. Il se peut que des matériaux présentent plusieurs mésoporosités indépendantes et une isotherme d'adsorption à marches, de type VI, est obtenue (figure 2.2)<sup>78</sup>.



**Figure 2.2.** Isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'un matériau mésoporeux (type IV) présentant deux porosités indépendantes

Les étapes A – E peuvent être attribuées aux phénomènes suivants :

- A : Une monocouche de molécules d'adsorbat est formée sur la surface du matériau à des pressions relatives  $P/P_0$  basses.
- B : Formation de multi-couches d'adsorbat sur la surface (intérieure et extérieure).
- C : Remplissage des mésopores (condensation capillaire) de plus petites tailles
- D : La formation des multicouches d'adsorbat continue sur la surface externe

E : Condensation de l'adsorbat dans les mésopores de plus grande taille, généralement due à des espaces interparticulaires entre petites particules contenant la première mésoporosité.

Dans cette thèse, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C ont été obtenues sur des appareils Micrometrics TRISTAR et ASAP 2020. Les échantillons sont préalablement dégazés à environ 0,5 Pa à 80°C ou 250°C (en fonction de la nature de l'échantillon) pendant 6 h minimum pour éliminer l'eau contenue dans le solide et libérer la porosité.

Ces isothermes nous permettent de déterminer trois valeurs : la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la taille des pores de nos matériaux.

### 2.1.1.1 La surface spécifique BET

Les isothermes d'adsorption/désorption peuvent être décrites par des modèles différents. La méthode principale utilisée dans l'étude de matériaux poreux est la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La BET est basée sur des hypothèses simplificatrices afin d'élargir le modèle de Langmuir<sup>79</sup> à une adsorption de couche multimoléculaire. Pour des pressions partielles faibles en théorie ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) l'équation BET (Eq2.1) peut être exprimée dans une forme linéaire.

$$\frac{p/p_0}{V_a (1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

avec :

Eq. 2.1

-  $P/P_0$  : pression relative ;  $P_0$  est la pression de saturation de l'adsorbat

-  $V_a$  : Volume adsorbé

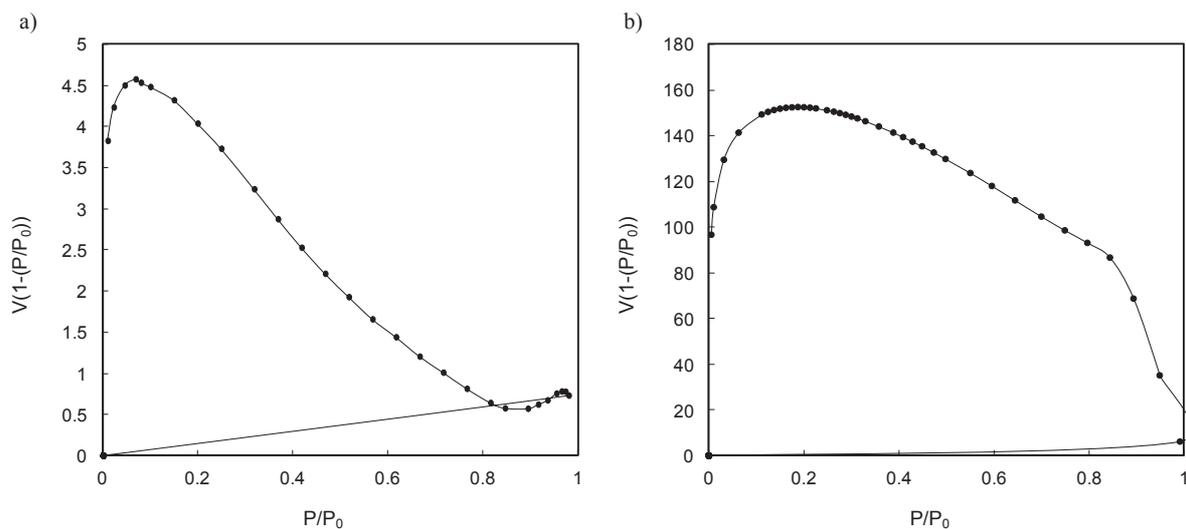
-  $V_m$  : Volume monocouche

-  $C$  : constante BET relative à l'énergie d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant

En traçant  $(P/P_0)/(V_a(1-P/P_0))$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite dans un certain domaine de pression où la pente est égale à  $(C-1)/V_m C$  et une ordonnée à l'origine égale à  $1/V_m C$ . On utilise alors ces résultats ainsi que l'aire de la section transversale d'une molécule d'adsorbat, pour calculer la surface spécifique du matériau et la constante  $C$ . Les

valeurs de  $P/P_0$  pour lesquelles on a une linéarité de la courbe BET se trouvent pour des matériaux mésoporeux, en général, entre 0,10 et 0,25.

Afin de mieux déterminer cette zone de pression partielle, on utilise la méthode de Rouquerol<sup>78</sup> où l'on trace  $V(1 - P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$  (figure 2.3). La position du maximum de cette courbe nous donne alors la valeur de la pression partielle maximale qui doit être utilisée pour la linéarisation de la courbe BET. On utilise le domaine linéaire de pression à partir de cette pression partielle maximale pour calculer précisément la surface spécifique des matériaux. Même si l'équation BET ne peut théoriquement pas s'appliquer aux solides microporeux (pas d'adsorption mono et multicouche dans les micropores), J. Rouquerol<sup>78</sup> a montré qu'avec cette méthode, on pouvait avoir une surface équivalente que l'on pourrait utiliser pour comparer des échantillons microporeux entre eux et ce de façon reproductible.



**Figure 2.3.**  $V(1 - P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$  pour un matériau microporeux (a) et un matériau mésoporeux (b)

Détail du calcul :

Soit  $A$ , la pente de la courbe BET et  $B$ , l'ordonnée à l'origine. On a alors  $C = (A/B)+1$  et  $V_m = 1 / (A+B)$ . ( $C$  : constante BET et  $V_m$  : Volume de monocouche).

La surface spécifique  $S$  d'un solide est égale à la superficie occupée par une molécule adsorbée  $a_m$  multipliée par le nombre de molécules adsorbées  $N$  contenues dans le volume  $V_m$  :

$S = a_m \times N$  ou encore  $S = a_m \times N_a \times n$  où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro et  $n$  le nombre de mole d'adsorbat.

Dans le cas de l'adsorption d'azote à la température de 77 K, la superficie occupée par une molécule d'azote est généralement prise à  $a_m (N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$ . C'est ce qui est utilisé dans les logiciels des appareils. Cependant, il est à noter que pour des surfaces très hydrophiles, la surface d'une molécule d'azote sera plutôt de  $13,5 \text{ \AA}^2$ , car la molécule d'azote est ovoïde et s'oriente de façon plus compacte sur une surface hydrophile<sup>80</sup>. Pour une surface hydrophobe, ou ayant moins d'interactions avec l'azote (CBET = 20-30), la section d'une molécule d'azote sera effectivement de  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Pour des matériaux avec des surfaces intermédiaires la valeur de la section de la molécule d'azote sera intermédiaire entre ces deux valeurs. Il est donc important de connaître l'état de surface d'un matériau pour obtenir précisément sa surface spécifique. Une autre alternative est de faire des isothermes à l'argon à 87 K, où la section de la molécule est indépendante de son interaction car elle est sphérique, mais ces mesures sont plus chères que l'azote à 77 K.

En utilisant l'équation des gaz parfaits (Eq. 2.2), on obtient:

$$S = a_m N_a (PV_m/RT) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Avec :

P : la pression exprimée en Pa ;

T : la température en Kelvin ;

R : la constante des gaz parfaits dans les unités du système international ;

$V_m$  : le volume de gaz de la monocouche (mL/g)

Ainsi, dans les conditions de pression et de température standard (conditions STP), la surface spécifique d'un solide (exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est donné par :

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \times V_m$$

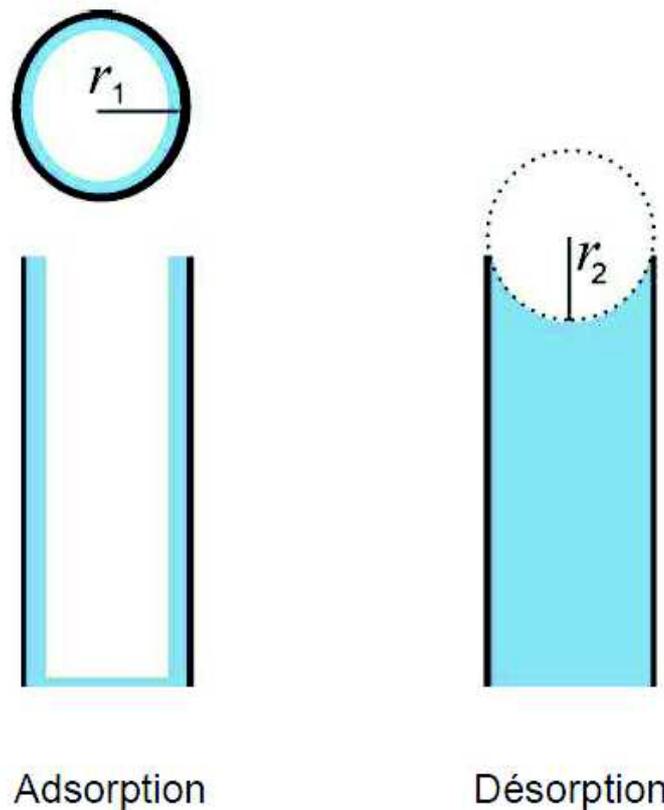
La constante BET ( $C_{\text{BET}} = \exp((E_1 - E_L) / RT)$  avec  $E_1$  l'énergie d'adsorption et  $E_L$  l'énergie de liquéfaction) rend compte de l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour la silice, un  $C_{\text{BET}} \approx 90 - 110$  est attendu car l'énergie d'interaction est forte alors que pour une silice silanisée avec des groupements alkyles, le  $C_{\text{BET}}$  peut diminuer jusqu'à 20 quand la surface est totalement recouverte. Des valeurs intermédiaires sont obtenues pour des taux de greffage intermédiaires.

### 2.1.1.2 La taille des mésopores

Les propriétés physiques des fluides changent lorsqu'elles sont introduites dans un système poreux. En milieu confiné, la transition gaz-liquide (à une température donnée) se produit à une pression inférieure à la pression atmosphérique. La condensation capillaire a lieu avant la pression de saturation d'un gaz. L'équation de Kelvin<sup>81, 82</sup> donne une corrélation thermodynamique entre la pression relative  $p/p_0$  et le rayon réduit (rayon de Kelvin)  $r_k$  pendant la condensation dans les pores :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

avec : -  $\gamma$  : tension de surface de l'adsorbat  
-  $V_L$  : volume molaire



**Figure 2.4.** Représentation schématique de l'adsorption et la désorption dans un mésopore cylindrique

Le rayon  $r_k$  décrit la courbure du film d'adsorbat sur la surface reliée au rayon de pores  $r_1$  et au rayon du ménisque  $r_2$ .

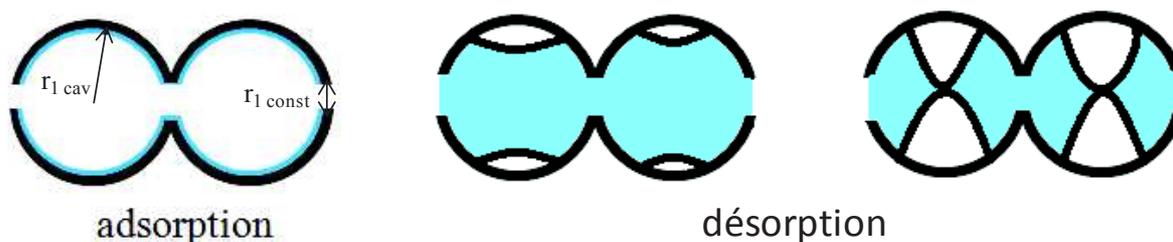
$$\frac{2}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Pour l'adsorption  $r_2$  est infini, ainsi  $r_{kads}$  est égal à  $2r_1$ . Pour la désorption dans un pore cylindrique (fig 2.4),  $r_2 = r_1$  et donc  $r_{kdes} = r_1$ . Généralement, la pression de désorption est préférée pour le calcul du diamètre des mésopores, car le retrait du ménisque est un phénomène à l'équilibre alors que l'adsorption concerne une transition de phase gaz-liquide qui peut être plus sensible à des phénomènes extérieurs de fluctuation.

Pour un pore sphérique (avec constriction figure 2.5), pour l'adsorption  $r_2 = r_1$ , ainsi  $r_{kads} = r_1$ , ce qui revient à trouver la même relation que pour un pore cylindrique. On peut donc appliquer les modèles cylindriques en prenant la pression d'adsorption. Dans le cas des pores sphériques, la nucléation de la phase liquide est moins sensible que pour un pore cylindrique car le liquide existe déjà dans la constriction. L'adsorption est donc préférée pour calculer la taille de la cavité dans des pores sphériques.

Pour la désorption, dans un pore sphérique, la forme du ménisque peut être très complexe et avoir des tailles variables, du diamètre de la cavité, jusqu'à atteindre celle de la taille de la constriction, qui s'opère alors comme la désorption dans un pore cylindrique. La pression de clôture de l'hystérèse est donc liée à la taille de la constriction soit :

$$r_{1const} = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{des}}$$



**Figure 2.5.** Représentation schématique de l'adsorption et la désorption dans un mésopore sphérique avec constriction

Selon le modèle développé par Barret, Joyner et Halenda (BJH)<sup>83</sup>, le diamètre de pores est calculé en se basant sur l'équation de Kelvin. Le rayon d'un pore cylindrique  $r_p$  est égal au rayon de Kelvin  $r_k$  augmenté de l'épaisseur  $t$  de la monocouche adsorbée :

$$r_p = r_k + t$$

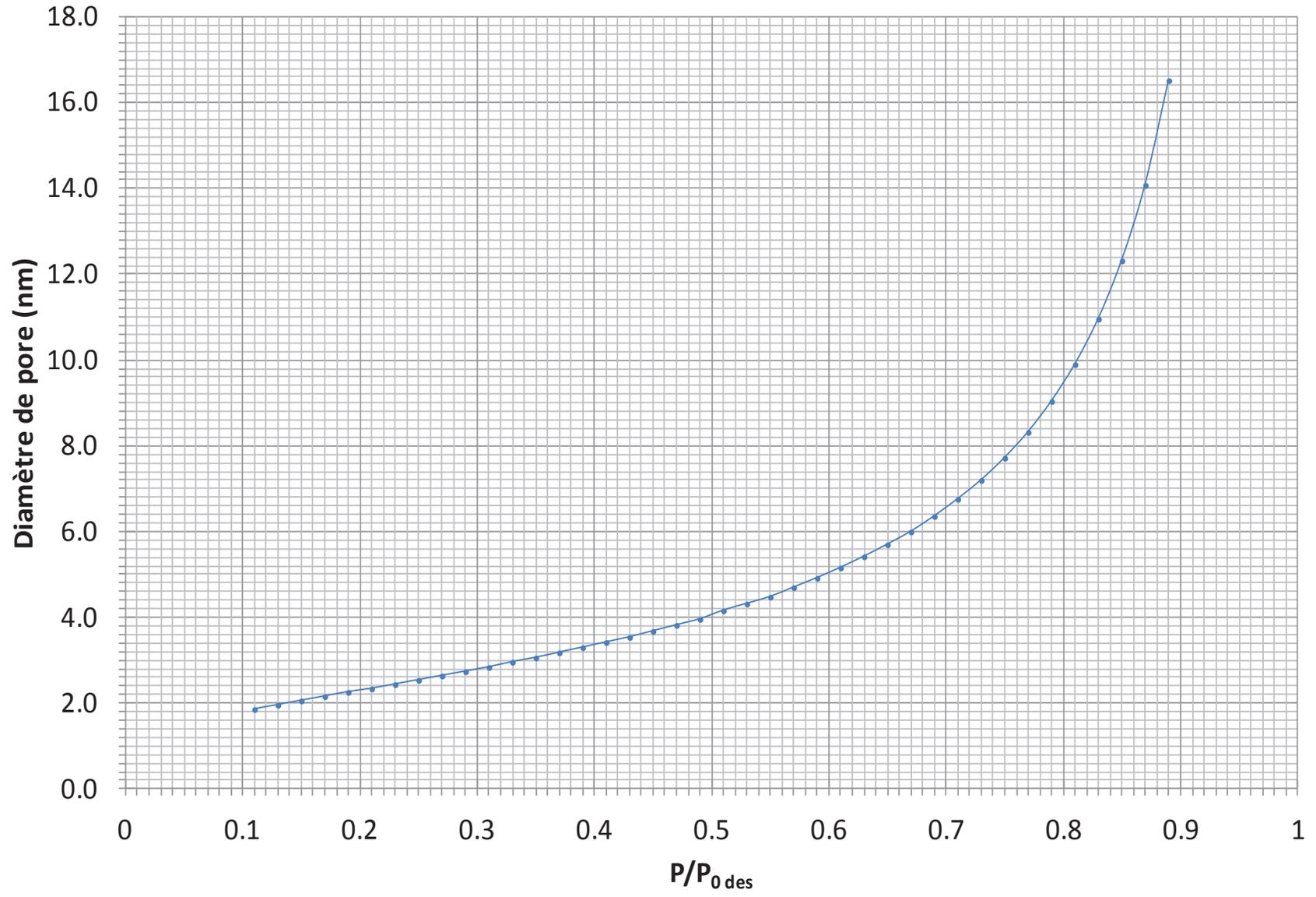
L'équation de De Boer permet de calculer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative dans les isothermes de sorption d'azote :

$$t = \left( \frac{K}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0,5}$$

avec : -  $K$  : Constante (13,99)

Il existe d'autres formules de calcul de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression comme celle d'Harkins et Jura<sup>84</sup>, Lecloux<sup>85</sup>... mais pour être plus précis en fonction des surfaces d'adsorbants utilisés, on peut aussi faire nos propres calculs d'épaisseur de couche en prenant une isotherme de référence comme l'Aerosil et en divisant chaque volume par le volume de monocouche pour une pression donnée<sup>86</sup>.

Il a été démontré avec des matériaux modèles hydrophiles<sup>80</sup> que les diamètres de pores obtenus par la méthode BJH sous estiment la taille des pores de 20%. Cette différence a été attribuée à la non-constance de la tension de surface qui varie en fonction de la taille des mésopores ( $\gamma = \gamma_\infty (1 - (3/r_k))^{75}$ ), ce qui n'a pas été pris en compte dans la méthode BJH. Il a été démontré dans la même publication que la méthode de Broekhoff et de Boer (BdB)<sup>87</sup> donnait des résultats les plus proches des calculs géométriques et sera préférée pour étudier la taille des mésopores dans les matériaux hydrophiles. Cette méthode est basée sur une modification de l'équation de Kelvin prenant en compte la courbure des pores. La relation entre la pression partielle de désorption et la taille des mésopores est donnée par l'abaque tracée à partir des points donnés dans la publication originale de Broekhoff et De Boer en 1968<sup>87</sup> (figure 2.6).



**Figure 2.6.** Abaque de la méthode de Broekhoff et de Boer<sup>87</sup>

Pour déterminer la taille d'un mésopore cylindrique, il suffit alors de repérer à quelle pression partielle  $P/P_0$  nous avons le point d'inflexion sur la branche de désorption. Pour des pores sphériques avec constriction, le diamètre de constriction sera pris pour la pression partielle  $P/P_0$  qui clôt l'hystérèse, et le diamètre de cavitation sera pris pour la pression partielle  $P/P_0$  pour laquelle on a une inflexion de l'adsorption. L'abaque permet alors de relier la valeur de ces pressions partielles à la taille des mésopores.

En ce qui concerne la géométrie des pores, un moyen simple géométrique permet de savoir si l'on a des pores cylindriques ou sphériques dans un matériau. Ceci en calculant le diamètre moyen  $4V/S$  pour un pore cylindrique, et  $6V/S$  pour un pore sphérique, et en comparant ce diamètre avec ceux obtenus par BJH (pores hydrophobes) ou BdB (pores hydrophiles) en tenant compte de l'hydrophilie/hydrophobie de surface des matériaux, où une correction de surface sera à faire.

Il est à noter que même s'il a été démontré que la méthode BdB est la meilleure méthode pour calculer le diamètre des pores hydrophiles, il semblerait que la méthode BJH soit plus correcte pour calculer les pores de matériaux hydrophobes<sup>88</sup>. Pour des pores cylindriques, la méthode BJH sera plus proche d'un calcul géométrique de pores  $4V/S$  ( $a_m(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$ ) et la méthode BdB plus proche d'un  $4V/S^*$  ( $a_m(N_2) = 13,5 \text{ \AA}^2$ ) dans le cas de matériaux hydrophobes et hydrophiles, respectivement.

### 2.1.2 La porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure permet d'obtenir des informations sur la taille de grands mésopores ( $> 6 \text{ nm}$ ) et de macropores jusqu'à  $400 \text{ }\mu\text{m}$  contenus dans un solide ainsi que leur volume respectif. Les analyses par intrusion de mercure ont été effectuées avec l'appareil Micrometrics Autopore 9220 à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier et sur un Micromeritics Autopore IV à l'institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse. Les échantillons sont dégazés à température ambiante. Pour les échantillons réalisés à l'IEM de Montpellier, au moins deux cycles d'intrusion/extrusion ont été effectués.

Pour effectuer l'analyse de porosimétrie, l'échantillon est placé dans un pénétromètre et ensuite mis en contact avec le mercure. Le mercure est un liquide non mouillant pour presque tous les solides et doit par conséquent être forcé à rentrer à l'intérieur des pores. La pression à laquelle le mercure entre dans les pores est inversement proportionnelle à la taille d'ouverture des pores. En augmentant la pression, le mercure peut entrer dans les pores de

diamètre de plus en plus petit. On suit alors l'augmentation du volume de mercure dans les pores en fonction de l'augmentation de la pression d'intrusion. Le volume d'intrusion est enregistré en fonction de la pression, transformé dans certains cas directement en diamètres de pore par application de l'équation de Washburn-Laplace.

La détermination de la taille des pores est basée sur le comportement d'un liquide non mouillant dans un capillaire. Un liquide ne peut pas entrer dans un petit pore avec un angle de mouillage supérieur à 90°, dû à la tension de surface (dépression capillaire), qui peut être surmontée en exerçant une pression externe. L'interprétation des données de porosimétrie au mercure est normalement basée sur l'équation de Washburn-Laplace à l'intrusion avec la formule suivante appliquée aussi bien à l'intrusion qu'à l'extrusion :

$$r_{\text{int}} = \frac{2\gamma \cos(\theta_{\text{int}})}{P_{\text{int}}}$$

Avec :

$r_{\text{int}}$  : le rayon des pores remplis (m)

$\gamma$  : la tension superficielle du mercure (0,436 N/m pour le mercure)

$\theta$  : l'angle de contact du mercure sur le solide (140°)

P : la pression d'intrusion (Pa)

Il est à noter que le calcul de la taille de pores peut effectivement bien s'appliquer à la branche d'intrusion. Cependant les phénomènes d'extrusion sont plus complexes, et ne sont pas un simple retrait du ménisque, mais dus à des phénomènes de cavitation<sup>88</sup>. Seul le diamètre à l'intrusion devra être considéré pour calculer le diamètre des pores.

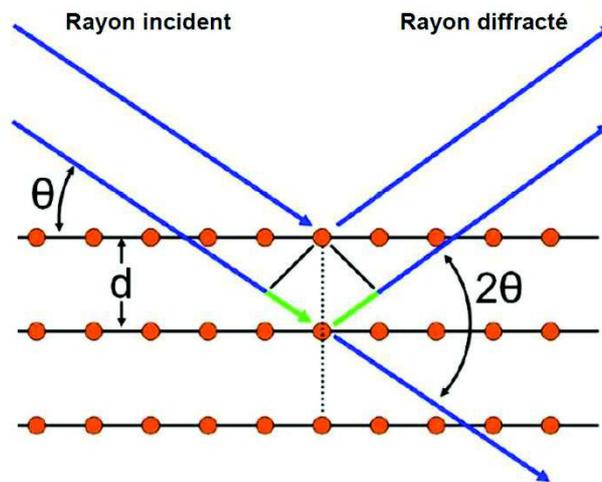
### 2.1.3 La diffraction des rayons X

#### 2.1.3.1 Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X (DRX)<sup>89</sup> est une méthode de caractérisation qui peut être utilisée pour l'identification des phases cristallines et la détermination de certaines propriétés structurales, telles que la disposition des atomes, la taille des grains, l'orientation préférentielle et l'identification de défauts dans la structure.

La méthode conventionnelle pour la production des rayons X est de bombarder une cible avec des électrons d'une énergie élevée. Par des interactions avec la cible, la vitesse des électrons est diminuée et une partie de leur énergie est irradiée comme un spectre continu qui s'appelle « rayonnement continu de freinage ». Selon la composition élémentaire de la cible, il existe aussi des pics très fins et caractéristiques dans le spectre qui sont dus à la fluorescence des rayons X. Dans ce procédé, l'impact des électrons primaires crée une

vacance dans une sphère basse d'un atome. Les électrons qui se trouvent dans des orbitales plus éloignées peuvent ainsi occuper les vacances et l'énergie en excès est libérée comme des photons des rayons X. En appliquant des filtres, une énergie définie peut être isolée pour obtenir une radiation monochromatique. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Ångström, qui est équivalent à la distance entre les atomes d'un solide. Le diffractogramme de rayons X obtenu par l'interférence constructive et destructive des rayons X avec une famille de plans parallèles permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline du solide étudié (figure 2.7).



**Figure 2.7.** Illustration de la relation de Bragg. L'interférence constructive est atteinte si la différence du chemin (marquée en vert) est un multiple entier de la longueur d'onde du rayon X incident

Les conditions dans lesquelles une interférence constructive est observée sont décrites par la relation de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

avec : -  $n$  : l'ordre de l'interférence

-  $\lambda$  : longueur d'onde du rayon X

-  $d$  : distance entre deux plans de diffraction

-  $\theta$  : angle d'incidence

Les familles de plans de diffractions sont indexées selon les indices de Miller (hkl) et décrivent leur position. Ces distances interréticulaires  $d_{hkl}$  permettent de remonter aux paramètres de maille ( $a$ ) des structures cristallines. Par exemple :

- Pour une structure cubique  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

- Pour une structure hexagonale  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+l^2)+l^2(\frac{a}{c})^2}}$

Les échantillons en poudre sont constitués de cristaux qui sont orientés arbitrairement, en conséquence, les motifs de diffraction sont créés par une série de plans qui satisfont l'équation de Bragg. Les diffractogrammes en poudre permettent une identification rapide d'une phase cristalline par comparaison avec une base de données.

Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (radiation Cu K $\alpha$  à  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) avec une configuration Bragg-Brentano et équipé d'un détecteur Bruker Lynx Eye. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 4-50° (2 $\theta$ ) pour les zéolithes et entre 0-6° (2 $\theta$ ) pour les matériaux mésoporeux ordonnés avec une taille de pas angulaire de 0,0197° et un pas de temps d'acquisition de 0,2 s.

### 2.1.3.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

En plus de la structure poreuse organisée ou de la cristallinité, la DRX permet également de déterminer la taille moyenne des cristallites (D). Plusieurs méthodes permettent d'effectuer ce calcul et toutes utilisent la largeur à mi-hauteur (L) du pic (figure 2.8). La méthode la plus connue est celle de Debye-Scherrer<sup>90</sup> qui détermine la taille des cristallites selon l'équation suivante :

$$D = \frac{180}{\pi} \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

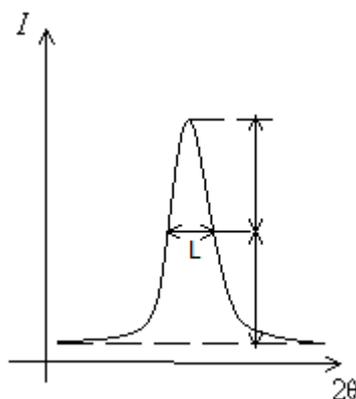
Avec : D : taille des cristallites

K : Constante égale à 0,9

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement RX (1,5405  $\text{\AA}$ )

L : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigée de la largeur intrinsèque de l'appareil

$\theta$  : l'angle de Bragg



**Figure 2.8.** Exemple de la mesure de largeur à mi-hauteur pour un pic de diffraction

La relation de Scherrer a ses limites dans le sens où elle ne considère pas les déformations locales qui influencent la forme et la position des pics. Afin de tenir compte de ces déformations, nous utilisons la méthode de Williamson et Hall<sup>91</sup> qui suit l'équation suivante :

$$L = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon}{\lambda} \sin \theta$$

Avec : L : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

D : taille des cristallites

$\varepsilon$  : déformation du paramètre de maille

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement RX

$\theta$  : l'angle de Bragg

En traçant la courbe de L en fonction de  $\sin(\theta)$ , la pente permettra de déterminer la valeur de la déformation tandis que l'ordonnée à l'origine nous donnera la taille des cristaux.

### 2.1.3.3 Détermination de la proportion de phases dans une même poudre

Parfois, un échantillon peut être constitué d'un mélange de plusieurs phases (comme sur certaines synthèses de zéolithes par exemple). Il est donc intéressant de pouvoir évaluer la proportion de chaque phase. Ceci peut être fait par la méthode dite « *Full pattern fitting using experimental data* ». Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les phases présentes dans notre matériau. A partir d'une base de données, le logiciel va « *fitter* » le diffractogramme obtenu. Après ce fit, une analyse de l'aire de chaque pic de diffraction obtenu, pour chaque phase, permet alors de remonter à la proportion de chaque phase présente. Ces mesures ont été faites à l'aide du logiciel Eva.

### 2.1.4 La Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des images d'un matériau avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. L'appareil est composé de différents éléments. Les électrons sont émis par un

canon à électrons (par exemple un filament de tungstène) et accélérés par une tension élevée. Plusieurs lentilles condensatrices concentrent les électrons jusqu'à ce que ceux-ci deviennent un faisceau cohérent avec un diamètre d'environ 2 – 10 nm qui heurte l'échantillon. Le balayage de l'échantillon se fait par plusieurs bobines électromagnétiques qui détournent le faisceau. Les lentilles objectives concentrent le faisceau sur la partie désirée de l'échantillon (figure 2.9).

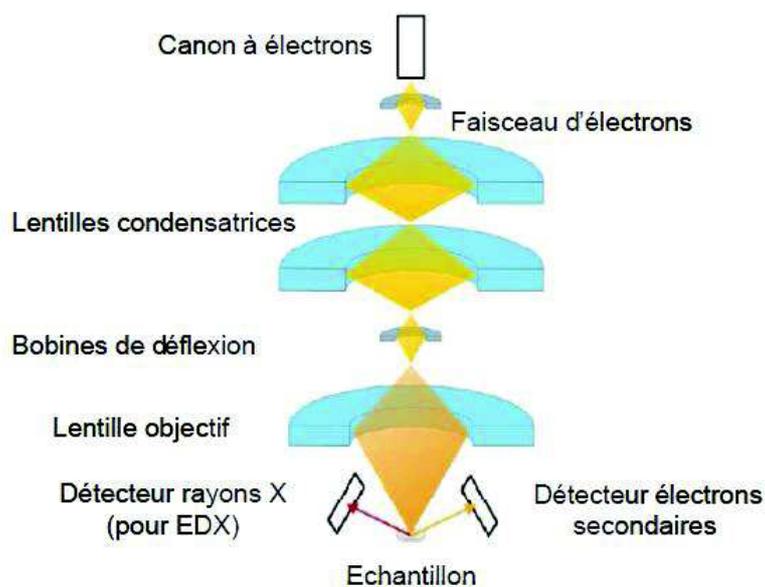


Figure 2.9. Chemin des électrons dans un MEB, de la génération des électrons à la surface de l'échantillon

Plusieurs interactions peuvent avoir lieu lorsque les électrons heurtent la surface de l'échantillon (figure 2.10). Les électrons primaires peuvent déloger des électrons secondaires de l'échantillon en transférant leur énergie à l'échantillon par dispersion inélastique. Le signal généré par la détection des électrons secondaires est amplifié et une intensité de pixels proportionnelle au nombre d'électrons émis est obtenue.

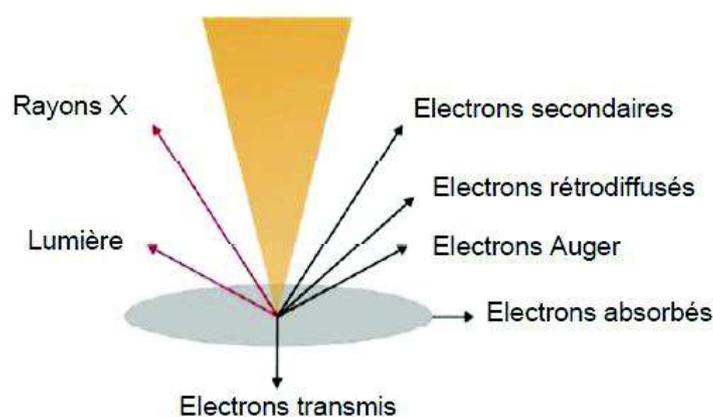


Figure 2.10. Les interactions possibles entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Les électrons rétrodiffusés, qui résultent de la dispersion élastique avec le noyau atomique, donnent des informations sur la composition de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés dépend de la tension de l'accélération du faisceau primaire d'électrons et de la morphologie de l'échantillon.

La collision d'électrons primaires avec des électrons de l'intérieur des atomes de l'échantillon résulte en des états atomiques excités. La réoccupation des vacances par des électrons d'orbitales extérieures conduit à l'émission de rayons X avec des distributions caractéristiques de longueur d'onde pour les éléments qui sont contenus dans le solide étudié.

Pour cette raison, le MEB nous aide à obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon.

Pour cette étude, les images MEB ont été réalisées avec un microscope Hitachi S4800.

#### 2.1.5 L'analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry)

L'EDX est une technique de microanalyse chimique utilisée conjointement avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X. Sous l'effet de cet impact, des électrons de niveaux énergétiques atomiques de différents éléments sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique ( $EC$ ) est mesurée et directement reliée à l'énergie de liaison ( $EL$ ) des électrons dans les différentes orbitales concernées ce qui permet de remonter à la composition des échantillons :

$$h\nu = EC + EL$$

Les analyses ont été réalisées sur un appareil FEI Quanta 200F (15 kV) en rétrodiffusion.

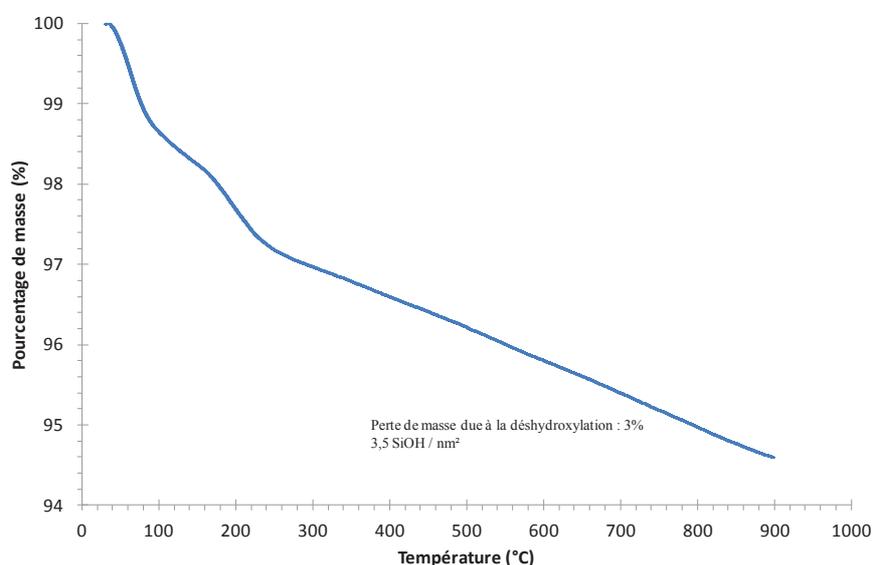
#### 2.1.6 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous donne la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'échantillon est chauffé selon des rampes programmées. Les pertes de masse sont déterminées à l'aide d'une balance. La perte de masse est normalement causée par évaporation et décomposition des composants volatiles et organiques contenus dans l'échantillon par des procédés d'oxydation (ATG sous air) ou de réduction (ATG sous azote). Pour des matériaux poreux, l'ATG est d'une grande importance, car elle permet de quantifier

la quantité d'eau et de molécules organiques contenues à l'intérieur des pores ayant servi à la structuration de la porosité ou à définir la quantité de molécules greffées. Par ailleurs, l'ATG indique la température à laquelle les molécules organiques sont éliminées et donc de déterminer la stabilité thermique d'une structure hybride organique/inorganique.

Pour des températures comprises entre 25 et 100°C, la perte de masse d'un échantillon est due essentiellement à la perte d'eau adsorbée. De 150 à 450°C, la perte de masse est due à la décomposition des molécules organiques ou de l'eau fortement adsorbée comme dans le cas de la zéolithe LTA. Pour des températures supérieures à 400°C, on a la déshydroxylation des oxydes comme la silice qui commence. La silice se déshydroxyle entre 250°C et 800°C par condensation des silanols et perte d'eau formant alors des siloxanes.



**Figure 2.11.** Analyse thermogravimétrique d'un monolithe de silice calciné, montrant seulement la perte d'eau (entre 25 et 250°C) et la déshydroxylation (entre 250 et 800°C)

Les analyses d'ATG ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer STA 6000. Le traitement thermique utilisé communément pour l'analyse est une rampe de température de 35°C à 900°C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de 10°C par minute pour tous les échantillons.

### 2.1.7 L'analyse élémentaire

Cette technique de caractérisation permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux. Les échantillons subissent d'abord une minéralisation complète,

soit une attaque acide pour l'aluminium, soit par une attaque basique pour le silicium. Les échantillons sont alors mis en solution et le dosage est effectué sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif (Spectrométrie ICP).

Les éléments qui ont été dosés sont respectivement le silicium, l'aluminium et le sodium. Les résultats sont obtenus sous forme de teneurs massiques et les précisions des analyses sont de l'ordre de 0,5 % pour tous les éléments dosés.

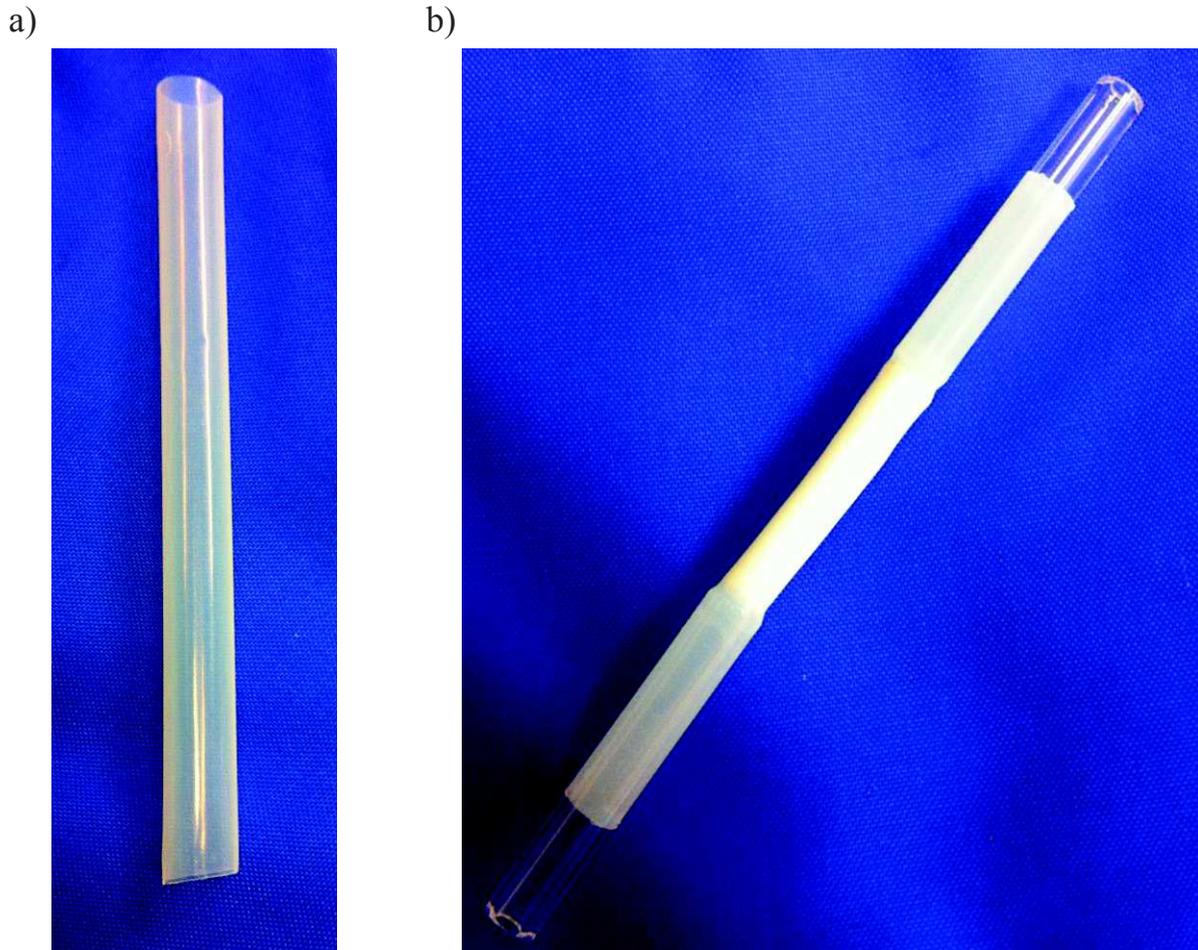
Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne par spectroscopie de masse couplée avec un plasma inductif (ICP-MS).

## **2.2 Mise en œuvre du procédé en flux continu**

Les monolithes synthétisés pendant cette thèse ont été testés en échange d'ions pour des réactions de capture du strontium et du césium en flux continu. La mise en œuvre de ces tests et l'exploitation des résultats obtenus est décrite ci-dessous.

### **2.2.1 Le gainage des monolithes**

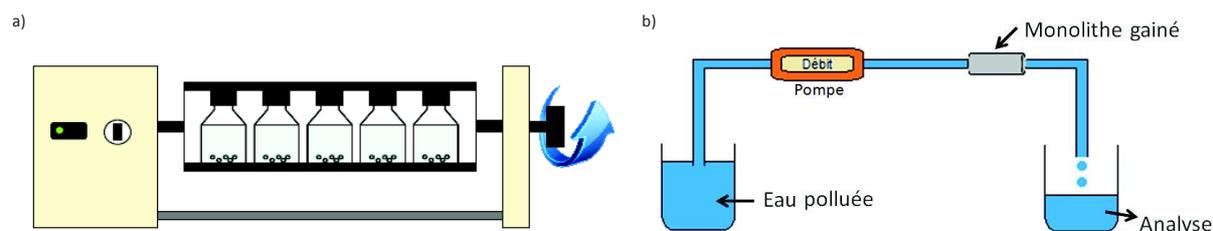
Pour utiliser les monolithes à porosité hiérarchique obtenus présentant des diamètres de 6 mm sur 10 cm de long dans des réactions d'échange sous flux, il est nécessaire de les mettre sous forme de microréacteur par un procédé de gainage (figure 2.12). Pour cela, les monolithes sont coupés à la longueur désirée et gainés à l'aide de deux tubes en verre et d'une gaine thermorétractable dans un four tubulaire. La gaine utilisée est en DERAY-PTFE 2 : 1 AWG 6 (DSG-CANUSA) dont le diamètre avant rétreint est de 7,67 mm et de 4,40 mm après rétreint, avec une température de rétractation de 350°C. Le four est chauffé à cette température à 350°C, et l'ensemble à gainer est mis pendant 5 min dans le four chaud. Ce temps est suffisant pour avoir une rétractation homogène de la gaine sur l'ensemble du système monolithe + tubes en verre.



**Figure 2.12.** Photo d'une gaine en téflon thermorétractable (a) et d'un monolithe gainé (b)

### 2.2.2 La mise en œuvre des tests en batch et en flux continu

Préalablement à notre étude en flux sur les monolithes zéolithiques, nous avons fait une étude en batch afin de déterminer les cinétiques et isothermes d'adsorption de nos matériaux. Ces tests ont été réalisés sur une masse connue de monolithes broyés finement, dans un volume défini de solution aqueuse avec une agitation rotative de 70 tours/min suivant le dispositif de la figure 2.13.a. Une concentration constante de 0,5 g/L de matériau a été utilisée pour tous les tests en batch en mettant environ 10 mg de matériau dans 20 mL de solution. Après agitation, la solution est filtrée à l'aide d'un fritté à membrane de cellulose de 0,2  $\mu\text{m}$ , puis est analysée par chromatographie ionique.



**Figure 2.13.** Système d'agitation en batch (a) et montage d'un système de décontamination en flux continu (b)

Les tests d'échange en flux sont effectués selon le montage montré dans la figure 2.13.b. L'eau contaminée (par le strontium ou le césium) est introduit à l'aide d'une pompe HPLC dans le monolithe gainé. Pour les tests en lit fixe, le monolithe gainé est remplacé par une colonne en inox remplie d'une fraction tamisée (50 – 100  $\mu\text{m}$ ) du monolithe broyé ou de poudres commerciales.

La pompe permet d'avoir des débits compris entre 0,01 et 0,5 mL/min, dans notre cas on utilisera un débit de 0,5 mL/min. En sortie, 2,5 mL de solution sont prélevés toutes les 30 minutes et analysés par chromatographie ionique afin de déterminer la concentration en cations. La solution mère ayant une concentration de 10 mg/L, aucune dilution est nécessaire avant l'analyse.

### 2.2.3 Analyse par chromatographie ionique

#### 2.2.3.1 Principe de fonctionnement

La chromatographie ionique est devenue depuis quelques années une des méthodes analytiques de référence pour l'analyse des eaux. Comme tout système de chromatographie, une chromatographie ionique est composée des éléments suivants :

- Un système d'injection
- Une pompe de circulation
- Une colonne de séparation, spécifique des éléments à analyser
- Un éluant qui assure le transport des espèces
- Un système de détection

En chromatographie ionique, la colonne de séparation est constituée par une résine échangeuse d'ions :

- Résine échangeuse d'anions pour le dosage des anions en solution

- Résine échangeuse de cations pour le dosage des cations en solution

L'appareil utilisé pour les analyses en chromatographie ionique est le Dionex ICS 900 de ThermoFisher qui utilise la détection de conductivité supprimée. La figure 2.14 montre les composants de la machine.

L'éluant de la bouteille circule jusqu'à la pompe puis est amené jusqu'à un capteur qui mesure la pression du système, et au travers d'un amortisseur de pulsation qui lisse les variations mineures de pression de la pompe pour minimiser le bruit de fond. L'éluant est ensuite injecté dans la vanne d'injection.

L'échantillon est ensuite inséré dans la boucle d'échantillonnage. L'éluant passe au travers de la boucle d'échantillonnage amenant l'échantillon dans le flot d'éluant. Le mélange échantillon/éluant est pompé au travers des colonnes de garde (précolonne permettant de retenir les impuretés et ainsi protéger la colonne de séparation) et de séparation où les ions sont séparés par un procédé d'échange d'ions. Le mélange échantillon/éluant est alors envoyé dans le suppresseur (dans lequel un régénérant est envoyé en permanence, au même débit que l'éluant) qui supprime la conductivité de l'éluant et augmente la conductivité des analytes. Le mélange échantillon/éluant circule ensuite au travers de la cellule de conductivité où les analytes sont détectés. Un signal est produit et est envoyé à un logiciel.

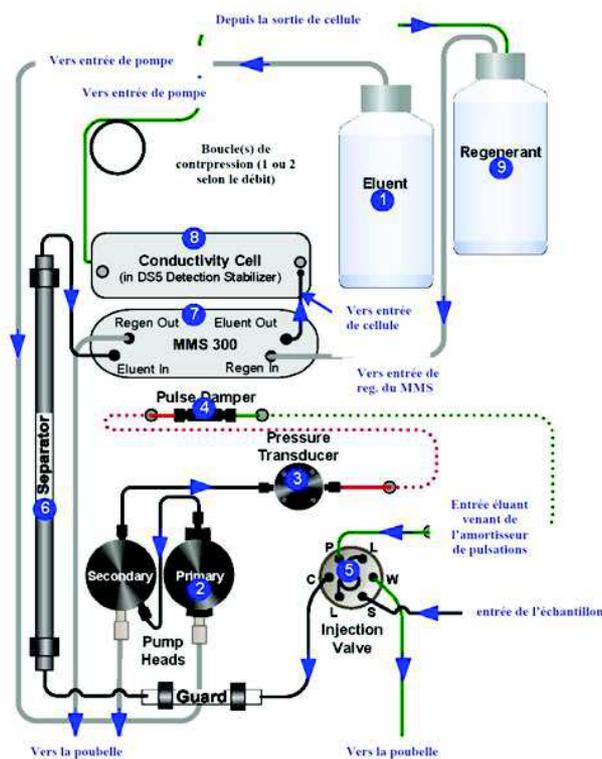


Figure 2.14. Principe général de fonctionnement d'un appareil de chromatographie ionique ICS 900

L'éluant utilisé est l'acide méthanesulfonique à une concentration de 20 mM, le régénérant est l'hydroxide de Tetrabutylammonium (TBAOH) à une concentration de 100 mM. Le débit utilisé est de  $1,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans ces conditions là, le temps de rétention du césium est de l'ordre de 10 min, et celui du strontium de 20 min environ.

### 2.2.3.2 Fonctionnement du supprimeur

Comme nous l'avons vu, un supprimeur est utilisé afin d'annuler la conductivité de l'éluant, et ainsi mesurer seulement celle des ions à analyser. Le principe du supprimeur est donné sur la figure 2.11.

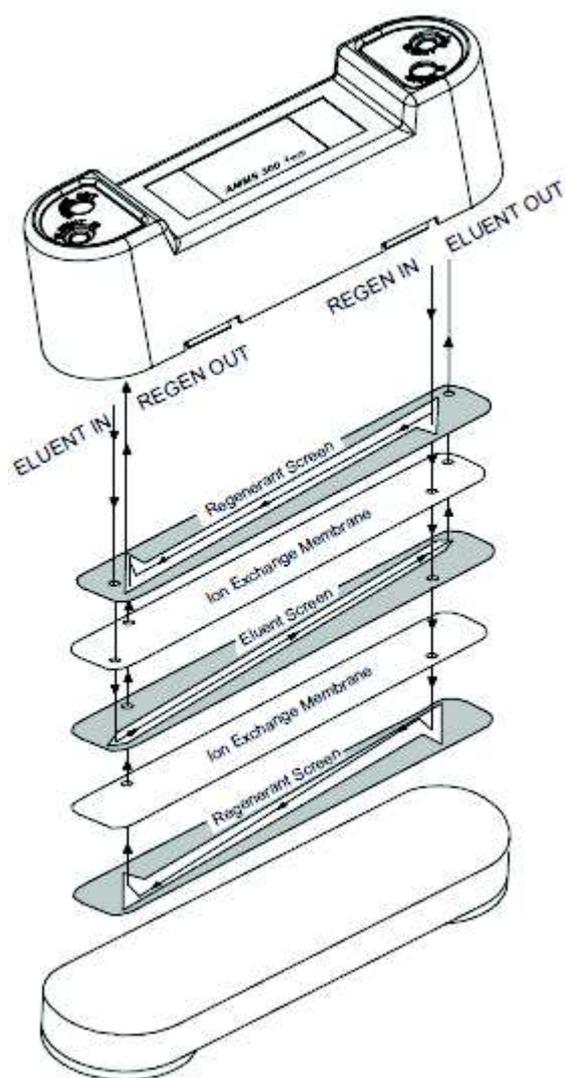


Figure 2.11. Schéma général d'un supprimeur

L'éluant (MSA) arrive au milieu de la cellule et se décompose selon la réaction :



Ainsi, on a la formation de cations hydronium qui augmentent la conductivité. De part et d'autre de la cellule, le régénérant arrive et se décompose selon la réaction :



La cellule d'arrivée de l'éluant et celle d'arrivée du régénérant sont séparées par une membrane échangeuse d'anion. Celle-ci permet le passage d'une part des ions  $\text{OH}^-$  et d'autre part des ions  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . Les ions  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  et  $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{NO}^+$  sont conduits dans un circuit de « déchets » tandis que les ions  $\text{OH}^-$  se recombinent avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour former de l'eau et ainsi supprimer la conductivité de l'éluant permettant alors de mesurer seulement la conductivité des ions à analyser.

Pour chaque analyse, il est donc nécessaire de commencer par avoir une stabilisation de la mesure de conductivité pour être bien sûr que le régénérant annule bien celle de l'éluant. Une fois cette stabilisation faite, on fait un « zéro » pour fixer la ligne de base et à ce moment là on peut injecter notre échantillon à analyser.

### 2.2.3.3 Mesure de concentration par chromatographie ionique

Comme nous l'avons dit précédemment, la chromatographie ionique va nous donner la conductivité de la solution mesurée en fonction du temps. Les cations étant plus ou moins longtemps retenus par la colonne (en fonction de leur valence, ou de leur taille), le chromatogramme va être constitué de différents pics à différents temps de rétention (figure 2.12). C'est la mesure de l'aire de ces pics qui va nous donner la concentration en cations de nos solutions.

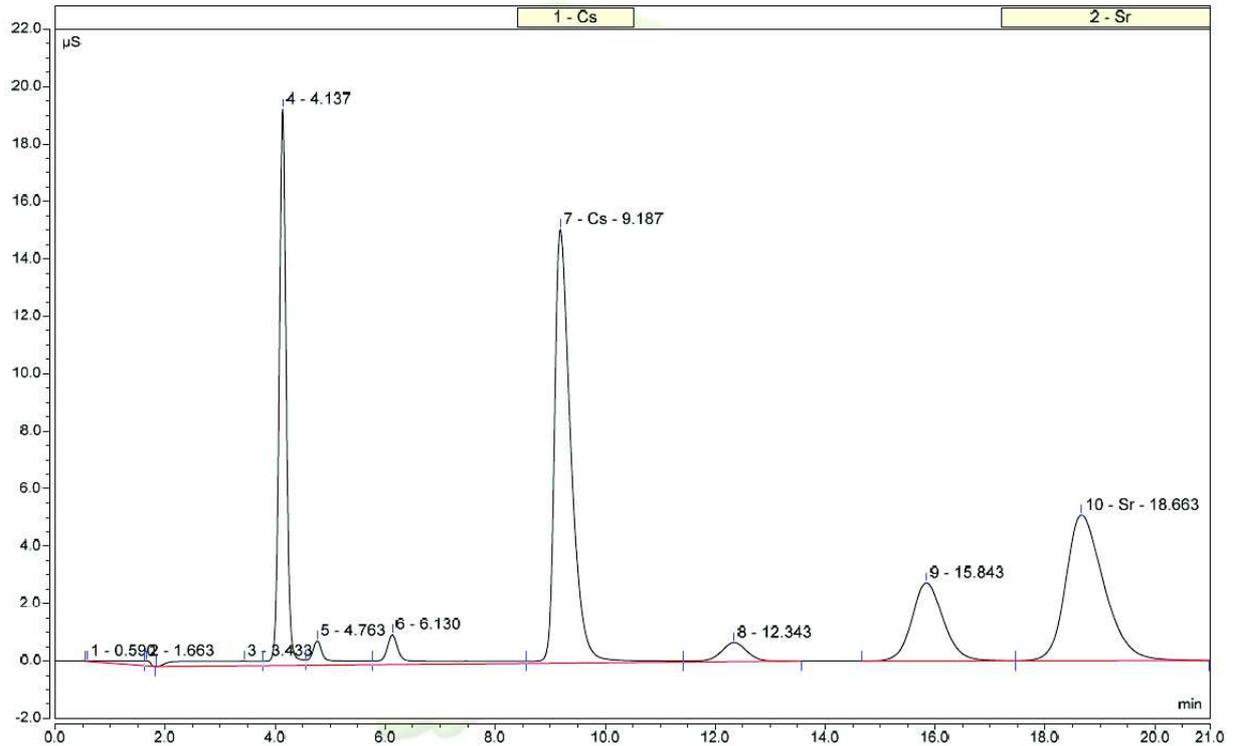


Figure 2.12. Exemple de chromatogramme

Dans un premier temps, il est nécessaire de faire une courbe de calibration. Nous préparons quatre échantillons ayant une concentration connue en cations (2 ; 5 ; 10 ; et 50 ppm) que nous mesurons. On obtient alors une courbe de calibration linéaire  $A = f(c)$  ( $A$  : aire du pic et  $c$  la concentration en cations) avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9999$  et une ordonnée à l'origine égale à 0.

Nous mesurons alors nos solutions inconnues et l'appareil utilise la mesure de l'aire du pic, et la courbe de calibration pour déterminer les concentrations en cations des solutions inconnues.

Avec ces mesures, nous avons tracé trois types de courbes : les isothermes d'adsorption, les cinétiques d'échange, et les courbes de percée.



## CHAPITRE 3 :

Optimisation de la synthèse  
des monolithes de silice à  
porosité hiérarchique



Comme présenté dans le chapitre 1, les monolithes de silice constituent le matériau de départ de nos travaux. L'optimisation de leur synthèse a donc été nécessaire. Après un rappel théorique sur la formation de ces matériaux, nous détaillerons les trois points étudiés pour l'optimisation : l'amélioration du protocole expérimental afin d'avoir une reproductibilité et une réussite systématique de la synthèse, le contrôle de la porosité du matériau afin de pouvoir choisir la taille des pores selon l'application mise en œuvre ainsi que la synthèse de monolithes de plus gros diamètres permettant d'entrevoir un *scale-up* du procédé envisagé.

### 3.1 Les monolithes de silice à porosité hiérarchique

Les monolithes de silice à porosité hiérarchique macro- et mésoporeux ont été mis au point et développés par le Professeur Nakanishi en 1996<sup>48</sup>. La première application de ces monolithes a été la réalisation de colonnes pour la Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) à grande vitesse.

Le groupe Merck<sup>®</sup> a développé cette application et vend depuis 8 ans ces monolithes comme colonnes de chromatographie<sup>92</sup>. La valeur ajoutée par Merck<sup>®</sup> par rapport au groupe du Pr. Nakanishi est le gainage des monolithes réalisé en PEEK (poly-ether-ether-ketone) permettant ainsi l'intégration directe de ces monolithes dans le circuit HPLC. Ces colonnes sont vendues sous le nom de Chromolith<sup>®</sup> et présentent des tailles de macropores et de squelette de 2  $\mu\text{m}$  et des tailles de mésopores de 10 nm.

Au sein de l'équipe MACS, la synthèse et l'utilisation des monolithes constituent un axe de travail important. Des études successives ont permis l'amélioration de la synthèse pour obtenir des macropores de 5  $\mu\text{m}$  afin de minimiser les pertes de charge. Ces monolithes ont été utilisés avec succès pour la catalyse hétérogène en flux, comme le montrent les travaux menés sur plusieurs réactions (Knoevenagel, Diels-Alder)<sup>23, 24</sup> en continu avec des monolithes de silice greffés par des fonctions organiques (silanes)<sup>23</sup> ou inorganiques (alumine)<sup>24</sup>.

Comme l'a montré Nakanishi<sup>48</sup>, les monolithes sont obtenus grâce à la combinaison de deux phénomènes : un procédé sol-gel et une séparation de phase entre un mélange binaire (silice/polymère) et (polymère/eau) appelée décomposition spinodale. C'est ce que nous allons voir plus en détails par la suite.

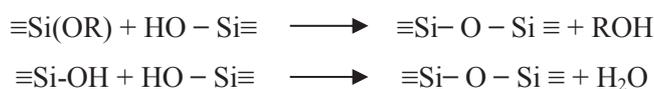
## 3.1.1 Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel se décompose en deux grandes étapes. La première étape est une hydrolyse d'alcoxysilane  $\text{Si(OR)}_n$  conduisant à la réalisation d'un *sol* de silice (suspension colloïdale) tandis que la deuxième consiste en une condensation et une polymérisation donnant lieu à la formation de polysilanes (figure 3.1).

Hydrolyse :



Polycondensation :



**Figure 3.1.** Réactions d'hydrolyse et de polycondensation des alcoxysilanes

Dans la plupart des cas, l'hydrolyse est initiée par un mélange d'eau et d'alcoide en présence ou non d'un alcool comme co-solvant et d'un catalyseur (acide généralement). L'hydrolyse des Si-OR conduit à la formation d'alcool et de groupements Si-OH qui se condensent ensuite avec d'autres groupements silanols pour produire un réseau composé d'espèces polycondensées reliées par des liaisons Si-O-Si et d'eau. Des condensations successives conduisent au développement d'oligomères de siloxanes qui, par la suite, sont reliés ensemble pour former le gel.

Les alcoxysilanes les plus utilisés pour ce type de réaction sont le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le tétraméthylorthosilicate (TMOS). Les cinétiques de polycondensation de ces alcoxydes de silicium sont extrêmement lentes comparées aux cinétiques d'autres alcoxydes de métaux tels que le titane et l'aluminium qui conduisent la plupart du temps à des agrégats d'oxydes sous forme de poudre contenant une grande quantité d'eau. L'hydrolyse des alcoxydes de silicium en revanche est beaucoup plus simple à contrôler. Selon la cinétique de la réaction, les oligomères de silice peuvent s'agglomérer de façons différentes, conduisant ainsi à la formation de divers structures siliciques (particules, fibres, films ou bien, comme on le souhaite, des monolithes) (figure 3.2).

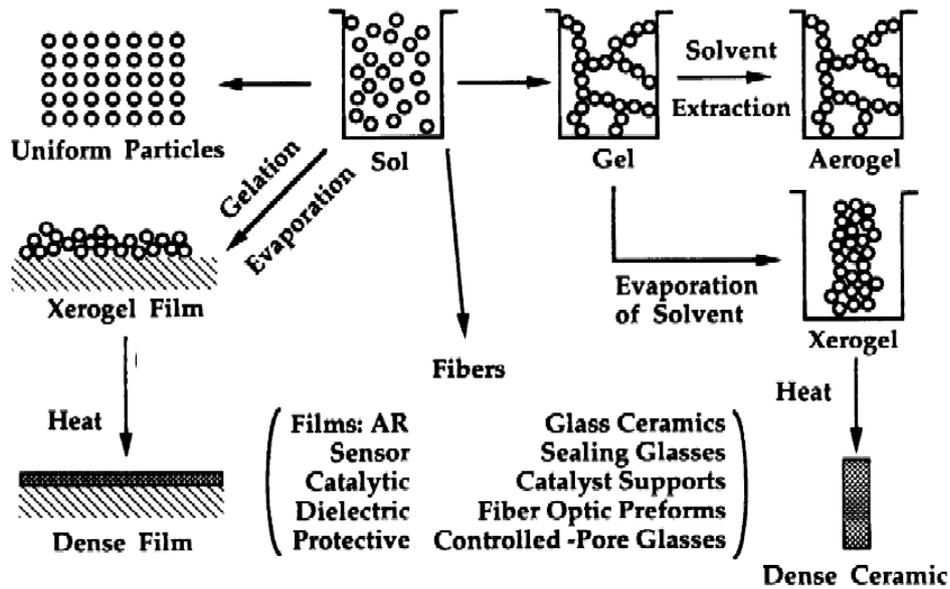


Figure 3.2. Les différentes structures obtenues par voie sol-gel<sup>93</sup>

Lors d'une réaction sol-gel, plusieurs paramètres doivent être pris en compte afin d'avoir un contrôle sur le résultat souhaité. Les données essentielles sont la quantité d'eau, le pH du milieu réactionnel, la température, l'ajout de complexant organique et la durée.

En effet, les propriétés du gel changent avec la teneur en eau, en particulier dans la région où le rapport eau/alcoxyde est entre 2 et 4. Dans le cas où ce rapport est égal ou inférieur à 2, un gel avec moins de liaisons est formé. Si le rapport eau/alcoxyde est égal ou supérieur à 4 des gels avec beaucoup de liaisons sont formés et sont donc plus denses.

Le pH a également une influence sur la réaction. Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. A l'inverse, une catalyse basique va augmenter la vitesse de condensation et mène alors à des agrégats de particules de silice de forme sphérique. En milieu acide, le pH va également agir sur le temps de formation du gel. Le temps de gélification est long pour des pH entre 2 et 3, ce qui correspond au point isoélectrique de la silice. La vitesse de gélification augmente pour des  $\text{pH} > 3$  et  $\text{pH} < 1$ .

### 3.1.2 La décomposition spinodale

La décomposition spinodale est un procédé par lequel un mélange de deux constituants (ou plus) peut se séparer en régions distinctes<sup>94</sup>. Dans le cas des monolithes mis au point par l'équipe de Nakanishi, cette séparation de phase est induite par des agents organiques, comme les tensio-actifs (comme le P123  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), le formamide ou des polymères<sup>48</sup>. Dans

notre cas, nous utiliserons un polymère, le Polyéthylène glycol (PEG) de masse molaire 20 kDa.

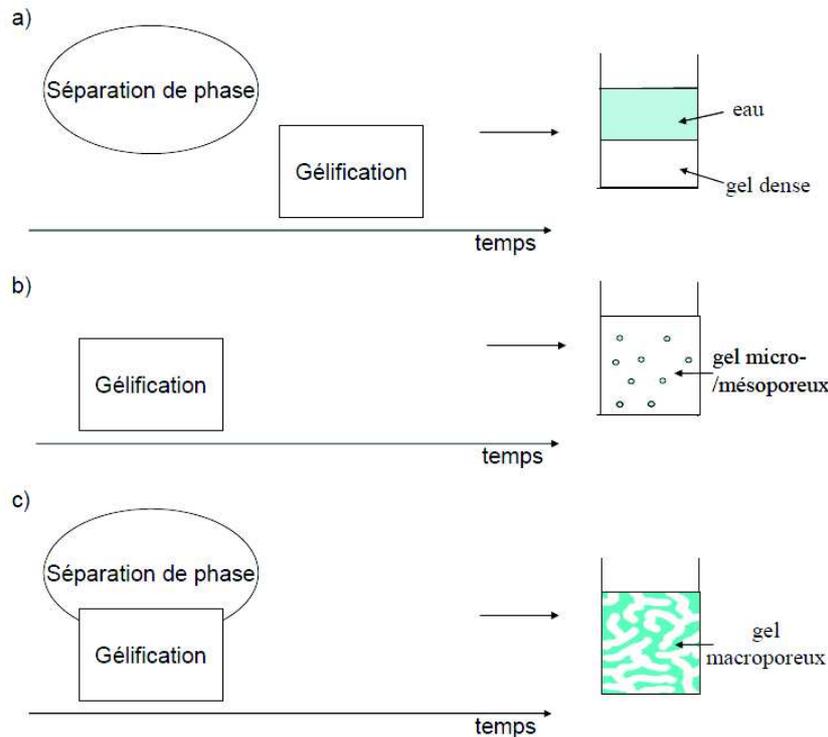
En début de réaction, nous avons un mélange homogène entre le polymère et l'alcoxyde de silicium. Au cours de la gélification, l'énergie libre du système, définie par la formule de Flory-Huggins, augmente<sup>95</sup>.

$$\Delta G = -RT\Delta S + \Delta H$$

En effet, durant la synthèse, la silice polymérise. Ceci a pour effet de diminuer la valeur de la contribution entropique, qui résulte de l'incompatibilité des composants du mélange. En même temps, la valeur de l'enthalpie du système augmente, ce qui représente une hausse de l'interaction répulsive entre les deux phases. Lorsque l'énergie libre du système devient positive, on a l'apparition d'une force motrice de séparation de phase. La solution devient alors de moins en moins stable, nous avons ainsi une décomposition spinodale et donc une séparation du mélange en deux phases<sup>96</sup>.

Ce phénomène peut également s'expliquer par le fait qu'au départ des particules colloïdales de silice sont formées, et celles-ci vont s'entourer de polymère. Ces particules deviennent alors hydrophobes, et vont se séparer du mélange eau/polymère.

Dans le cas de la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique, il est nécessaire que la transition sol-gel et la décomposition spinodale aient lieu simultanément (Figure 3.3.c). Un contrôle cinétique de la réaction est donc absolument indispensable. Si la transition sol-gel a lieu après la décomposition spinodale, le phénomène qui apparaît est la nucléation de particules et la séparation en deux phases macroscopiques (Figure 3.3.a). En revanche, si la gélification est trop rapide, la décomposition spinodale ne peut pas avoir lieu. Un gel micro et mésoporeux est alors obtenu<sup>48</sup> (figure 3.3.b).



**Figure 3.3.** Cinétique de la séparation de phases lors de la synthèse de monolithes<sup>96</sup>

Comme l'a montré le Pr. Nakanishi<sup>48</sup>, il faut un contrôle très précis des concentrations des espèces présentes afin d'éviter la nucléation de particules. Une variation infinitésimale des quantités de réactifs peut engendrer l'échec de la synthèse. Par conséquent, pour obtenir une décomposition spinodale, il est nécessaire de trouver les bons rapports molaires de façon très précise pour la synthèse, et de mettre au point un protocole expérimental optimal pour la réussite de ces matériaux.

Après plusieurs années de recherche dans notre laboratoire, les rapports molaires optimaux pour la synthèse des monolithes ont été trouvés (1 Si / 0,60 EO / 0,26 HNO<sub>3</sub> / 14,21 H<sub>2</sub>O). Le protocole défini, une solution contenant de l'eau, l'acide nitrique et le PEG est d'abord effectuée, puis le TEOS est ajouté en dernier en le pesant dans un bécher<sup>96</sup>. L'inconvénient de cette méthode est que tout le TEOS pesé n'est pas ajouté, car étant liquide il en reste toujours sur les parois du récipient, ce qui induit une erreur au niveau de la masse et donc des rapports molaires effectifs. Cette erreur était jusqu'à présent compensée en rajoutant une quantité de TEOS supplémentaire estimée équivalente à celle restée sur le contenant utilisé, mais cette pratique manque de précision.

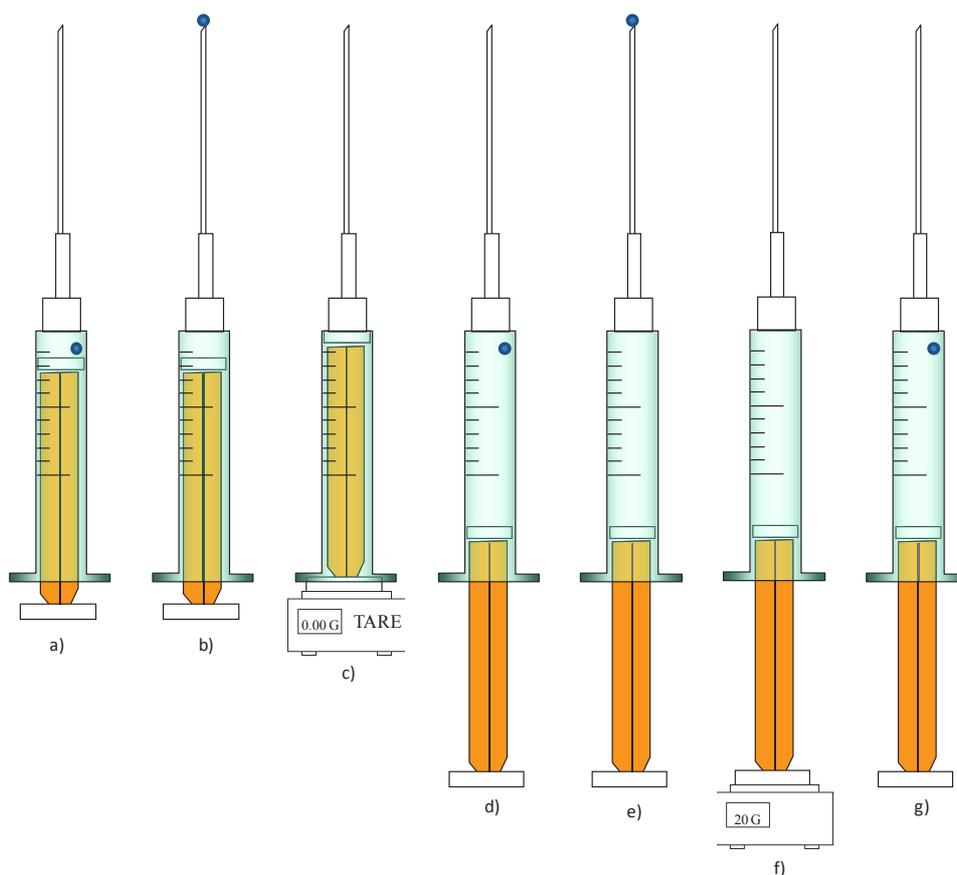
L'objectif est donc de mettre au point une technique permettant de peser avec précision le TEOS que l'on ajoute au milieu réactionnel.

### 3.2 Protocole de synthèse

#### 3.2.1 Mode opératoire pour peser le TEOS.

A l'aide d'une seringue de 25 mL en plastique (figure 3.1), on prélève une petite quantité de TEOS (a). Après avoir chassé la bulle d'air (b), la seringue est vidée et tarée (c). En procédant de cette façon nous tenons compte de la masse résiduelle de TEOS sur les parois de la seringue et dans l'aiguille.

La seringue est ensuite remplie (d), de nouveau la bulle d'air formée est chassée (e), et la seringue est pesée (f). La masse obtenue sera donc celle exacte qui sera ajoutée au milieu réactionnel. Après cette étape, il est nécessaire de remettre de l'air dans la seringue (g) pour éviter que le TEOS ne fuit goutte à goutte. Bien entendu, lors de l'addition finale du TEOS à la solution, la bulle d'air sera chassée en premier afin d'ajouter la bonne masse de TEOS.



**Figure 3.4.** Les différentes étapes pour la pesée du TEOS

La seringue ainsi préparée est alors conservée au congélateur à  $-19^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure.

### 3.2.2 Protocole expérimental

La synthèse des monolithes s'effectue en deux temps. Le premier, dans les tubes en PVC à 40°C, où la séparation de phase et le procédé sol-gel ont lieu simultanément. Ceci permet d'obtenir la structure monolithique avec un réseau de macropores et un squelette silicique. Le deuxième temps est le traitement basique au cours duquel de la mésoporosité est créée dans le squelette de silice par dissolution et reprécipitation de la silice en nanoparticules, suivant un murissement d'Ostwald.

Le protocole est schématisé sur la figure 3.2. et décrit ci-dessous.

*8 tubes en Polychlorure de Vinyle (PVC) de diamètre 8 mm et de longueur 10 cm sont fermés d'un côté à l'aide d'un bouchon et scellés avec du parafilm puis placés au congélateur.*

*20 g de TEOS sont pesés avec précision, selon le mode opératoire décrit précédemment et mis au congélateur pendant une heure. Dans un Erlenmeyer de 100 mL, 24,560 g d'eau distillée sont pesés précisément et ensuite l'acide nitrique (2,313 g à 68%) est ajouté. La solution est agitée avec un barreau magnétique 5 min à 500 t/min à température ambiante. 2,534 g de PEG 20 kDa sont pesés et ajoutés à la solution qui est mise sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète du polymère. La solution est alors placée à -19°C pendant 10 min pour être refroidie sans solidification, puis dans un bain de glace en prenant la précaution que l'ensemble de l'Erlenmeyer soit uniformément refroidi. Le TEOS placé au congélateur est alors ajouté directement à la solution, en faisant bien attention à chasser la bulle d'air en premier comme expliqué précédemment. La solution est alors agitée encore pendant 30 min.*

Les rapports molaires de la composition finale du mélange sont : 1 Si / 0,60 EO / 0,26 HNO<sub>3</sub> / 14,21 H<sub>2</sub>O (EO étant le nombre d'unité éthylène glycol du polymère et non le nombre de mole de PEG 20000).

*Les 8 tubes en PVC, récupérés du congélateur, sont remplis avec cette solution. Ainsi, nous avons une limitation du changement de température de la solution. Les tubes sont ensuite fermés à l'aide d'un bouchon, scellés avec du parafilm et plongés dans un bœcher de 5 litres contenant 4 litres d'eau à 40°C durant 3 jours. La décomposition spinodale et le procédé sol-gel ont alors lieu simultanément pour former la macroporosité. Les monolithes*

sont formés avec une rétraction de 1 mm. Ils sont alors retirés de leur moule. On obtient alors des monolithes de 6 mm de diamètre.

Les monolithes sont ensuite placés dans un bécher contenant 1L d'eau à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 min jusqu'à obtention d'un pH neutre (environ 5 lavages sont nécessaires). Pour créer la mésoporosité, les monolithes sont ensuite immergés dans 500 mL de solution d'ammoniaque à 0,1 M dans une bouteille en polypropylène fermée et mis à l'étuve 24 h à 40°C (rapport  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Si} = 2$ ). Les monolithes sont alors lavés dans un bécher contenant 1L d'eau à température ambiante et l'eau est changée toutes les 30 min jusqu'à pH neutre (environ 3 lavages sont nécessaires). Les monolithes sont ensuite séchés 4 jours à température ambiante, et calcinés à 550°C pendant 8 h avec une rampe de 2°C/min sous air afin d'éliminer le polymère restant.

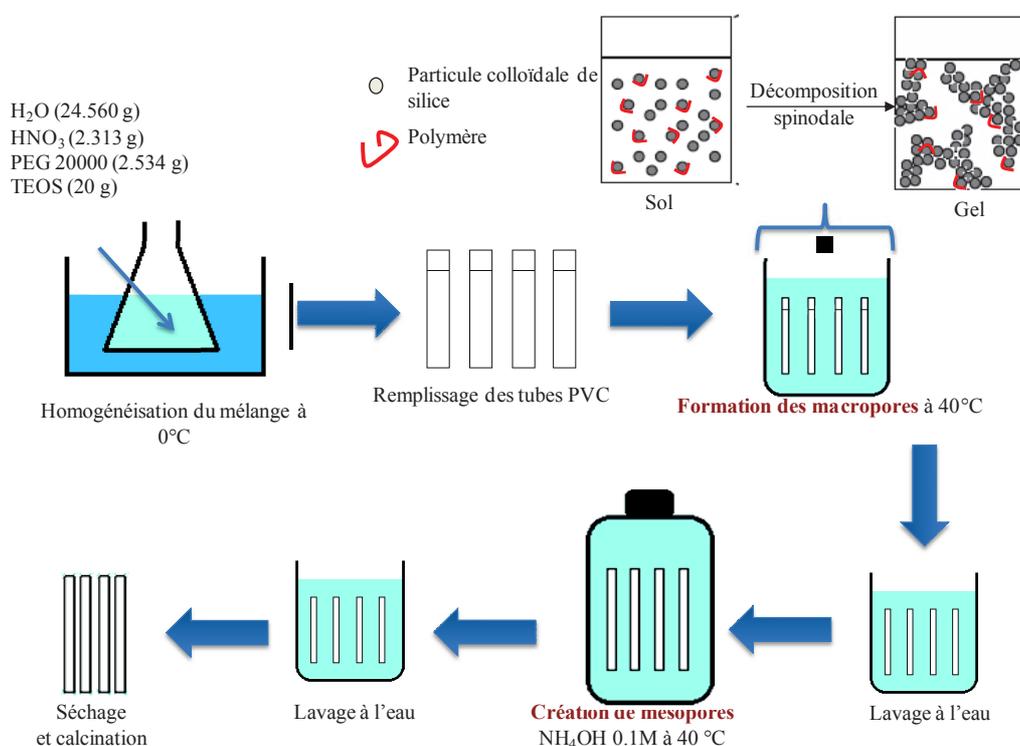
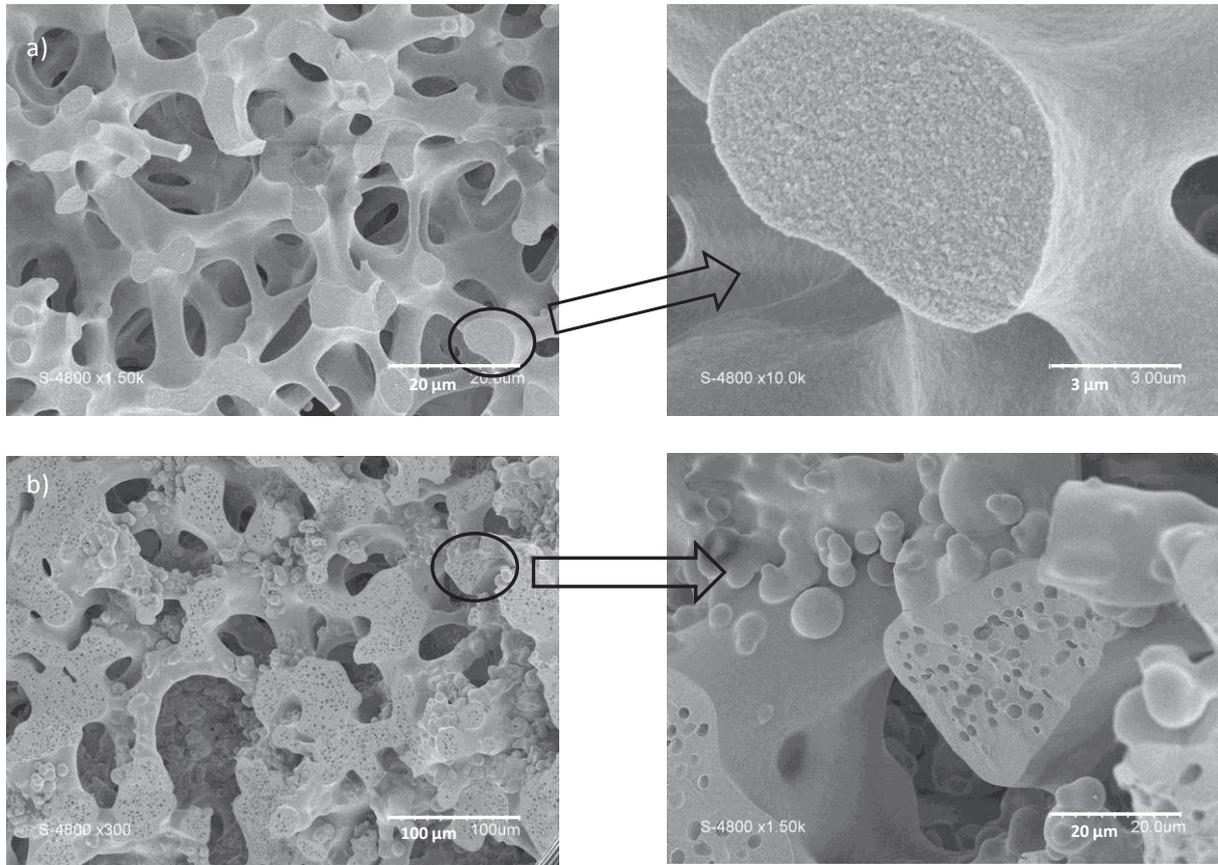


Figure 3.5. Protocole de synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique

### 3.2.3 Caractérisation

La caractérisation des monolithes se fait tout d'abord par imagerie MEB pour confirmer la réussite de la synthèse (macroporosité et squelette formé) puis par des mesures de porosimétrie (volumétrie d'adsorption-désorption d'azote à 77 K et porosimétrie au

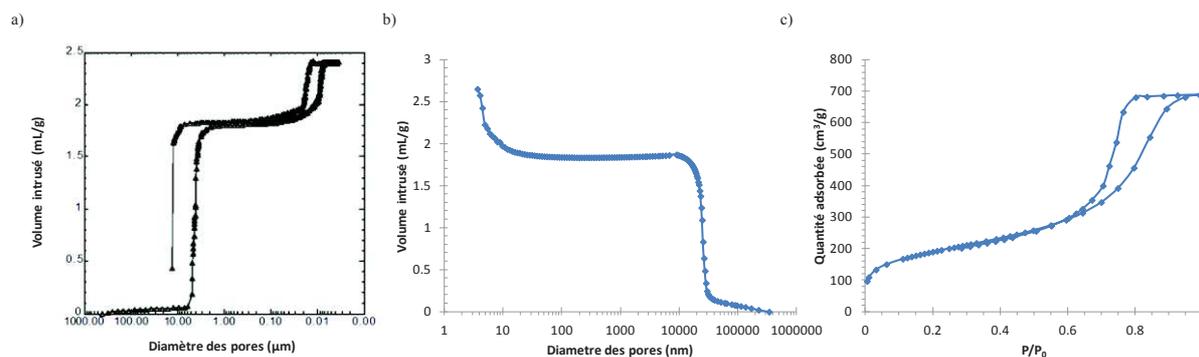
mercure) pour évaluer les volumes macro- et mésoporeux, la surface spécifique ainsi que la taille des macropores et des mésopores des matériaux.



**Figure 3.6.** Images MEB d'un monolithe de silice réussi (a) et raté (b)

La figure 3.6 montre les clichés MEB correspondant à une synthèse réussie (a) et à un monolithe pour lequel la séparation de phase ne s'est pas faite correctement, ce qui donne un squelette composé de trous à l'intérieur et de bulles à l'extérieur (b).

Le monolithe réussi (a) présente un réseau de macropores homogènes interconnectés d'une taille de l'ordre de 5 μm et un squelette de silice d'une épaisseur d'environ 3 μm. L'agrandissement du squelette de silice montre que ce dernier est mésoporeux, formé d'agrégats de nanoparticules de silice.



**Figure 3.7.** Analyse de porosimétrie au mercure (réalisée à l'IEMM (a) et à l'IS2M (b)) et isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K (c) d'un monolithe de silice

L'analyse porosimétrie au mercure (figure 3.7 (a et b)) pour l'échantillon étudié montre deux marches : une première caractéristique de la macroporosité à 3 ou 5  $\mu\text{m}$  selon l'échantillon (ce qui vient nuancer les observations faites en MEB). Cette marche est verticale, caractéristique d'une taille de macropore homogène. Le volume macroporeux est autour de 1,7 mL/g. La deuxième marche autour de 10 nm est caractéristique de la mésoporosité. La volumétrie d'adsorption-désorption d'azote à 77K est réalisée afin d'avoir des résultats plus précis quant à cette mésoporosité (figure 3.7 (c)). L'isotherme obtenue est de type IV spécifique des matériaux mésoporeux. Cette isotherme permet de déduire trois informations : la surface spécifique (680  $\text{m}^2/\text{g}$ ) calculée par la méthode BET<sup>97</sup>, le volume poreux (1,18 mL/g) calculé à partir du volume maximal adsorbé et le diamètre moyen des pores (10 nm) calculé selon la méthode BdB<sup>87</sup> en prenant comme hypothèse des pores cylindriques et la branche de désorption. On remarque cependant un léger retard à la désorption qui serait caractéristique de pores avec des constriction, en adéquation avec des cavités entre les nanoparticules. La taille des cavités peut alors se calculer en appliquant BdB<sub>désorption</sub> à la branche d'adsorption<sup>98</sup>. Les cavités seraient alors de 13 nm et les constriction de 7 nm (BdB<sub>désorption</sub> appliqué au point de fermeture de l'hystérèse).

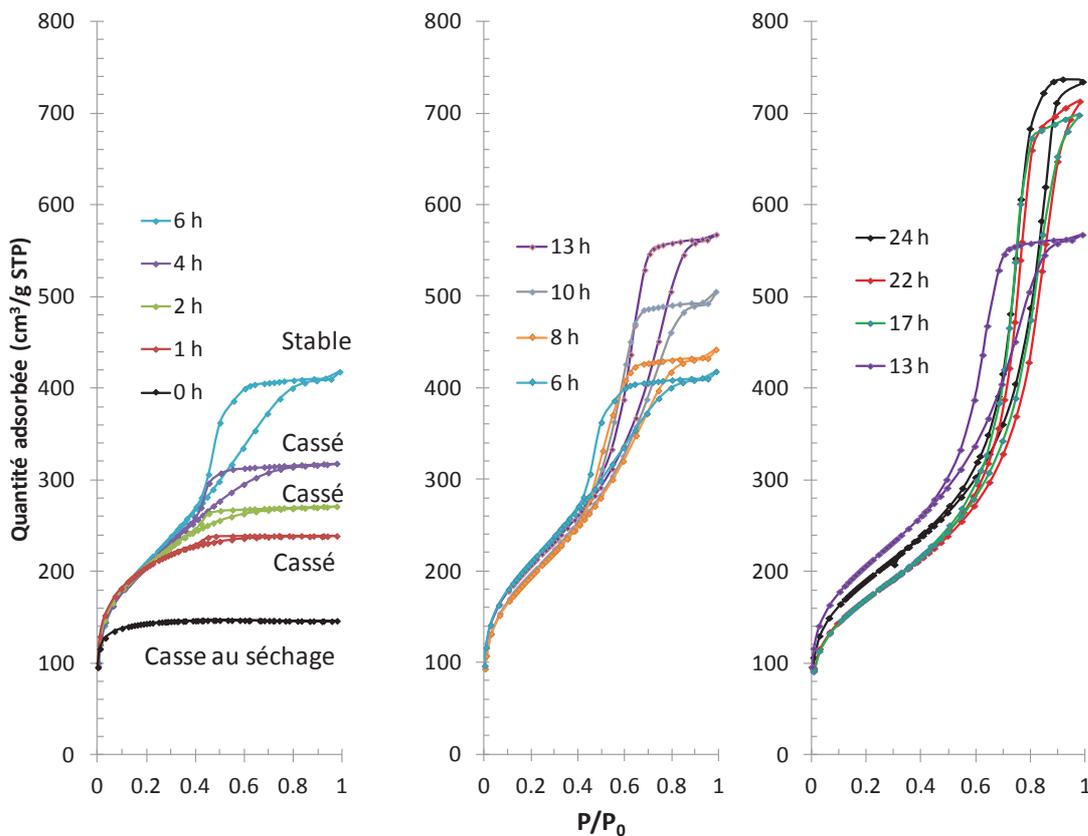
### 3.3 Contrôle de la porosité

L'intérêt dans la synthèse de ce type de matériau, est d'avoir un contrôle sur les différentes caractéristiques texturales. Dans la thèse d'Alexander Sachse<sup>96</sup>, il a été montré que la masse molaire du polymère avait une influence sur la taille des macropores ainsi que sur l'épaisseur du squelette. Plus la chaîne de polymère est longue, plus on augmente la taille des macropores ainsi que la taille du squelette silicique, les deux paramètres étant liés l'un à

l'autre. Il a également été montré que l'augmentation de la température du traitement à l'ammoniaque augmentait la taille des mésopores mais diminuait la surface spécifique des matériaux. Nous avons poursuivi cette étude afin d'avoir un contrôle de la mésoporosité sans diminution de la surface spécifique. Une première série d'expériences a été faite à température fixe (40°C) en faisant varier le temps du traitement à l'ammoniaque de 0 à 24 h. Puis, une deuxième étude a été effectuée à temps fixe (24 h) en faisant varier la température de 40 à 150°C. Les deux études ont été effectuées avec une solution d'ammoniaque à 0,1 M.

### 3.3.1 Influence de la durée du traitement basique

Après l'étape de gélation en milieu acide, un monolithe est lavé et séché directement, tandis que les autres sont placés dans une solution d'ammoniaque à 0,1 M à 40°C dans une bouteille en polypropylène. Les monolithes sont ensuite retirés à différents temps, lavés jusqu'à pH neutre et séchés. Tous les monolithes sont calcinés à 550°C pendant 8 h avec une rampe de 2°C/min sous air. La mésoporosité est caractérisée par adsorption-désorption d'azote à 77K. Les isothermes correspondantes sont données sur la figure 3.8.



**Figure 3.8.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour des monolithes de silice traités à l'ammoniaque 0,1 M à 40°C à différents temps

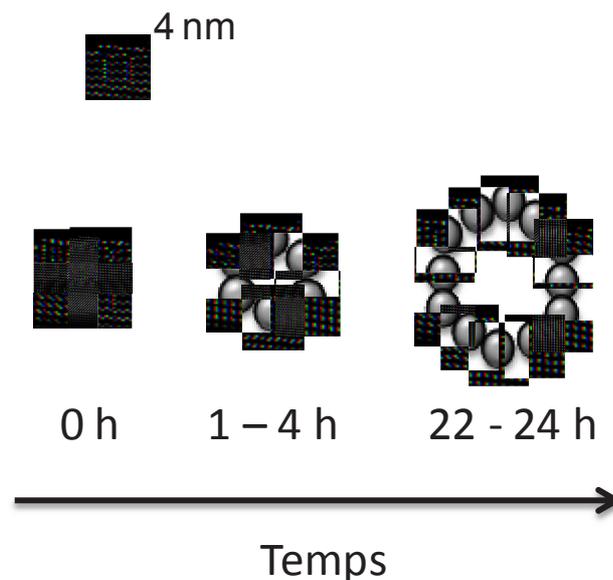
La première observation que l'on peut faire est que le monolithe qui n'a pas subi de traitement basique présente une isotherme de type I caractéristique d'un matériau microporeux. Dès une heure de traitement basique, la mésoporosité apparaît et la taille des mésopores augmente avec le temps du traitement basique, les condensations capillaires se déplaçant de plus en plus vers les hautes pressions relatives. Les volumes mésoporeux augmentent en gardant une surface spécifique similaire autour de 700m<sup>2</sup>/g. Ceci signifie que les nanoparticules de silice à l'intérieur du squelette n'ont pas subi de murissement d'Ostwald mais se sont arrangées différemment. A partir de 17h de traitement basique à 40°C, on constate que les courbes commencent à se superposer, signe que l'on a atteint une limite (Tableau 3.1.).

**Tableau 3.1.** Surfaces spécifiques ( $S_{BET}$  et  $S^*=S \times 13,5/16,2$ ), Diamètres BdB possibles, volume poreux et calculs de  $4V/S$  et  $4V/S^*$  (pores cylindriques) et  $6V/S$  et  $6V/S^*$  (pores sphériques) des monolithes de silice en fonction du temps de traitement à l'ammoniaque 0,1 M à 40°C

Temps (h)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S^*$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BdB}$ ads (nm)	$D_{BdB}$ boucle (nm)	$D_{BdB}$ dés (nm)	V (mL/g)	$4V/S$ (nm)	$4V/S^*$ (nm)	$6V/S$ (nm)	$6V/S^*$ (nm)
1	743	619	<b>5,0</b>	3,7	4,5	0,37	2,0	2,4	3,0	<b>3,6</b>
2	745	621	<b>5,0</b>	3,7	4,6	0,42	2,2	2,7	3,4	<b>4,0</b>
4	743	619	<b>5,7</b>	3,7	4,8	0,49	2,6	3,2	4,0	<b>4,8</b>
6	759	633	<b>7,0</b>	3,9	5,5	0,63	3,3	4,0	5,0	<b>6,0</b>
8	702	585	<b>7,0</b>	4,2	5,9	0,68	3,9	4,7	5,8	<b>7,0</b>
10	710	592	<b>7,9</b>	4,1	6,2	0,78	4,4	5,3	6,6	<b>7,9</b>
13	738	615	<b>8,9</b>	4,2	6,7	0,88	4,8	5,7	7,1	<b>8,6</b>
17	618	515	<b>12,8</b>	4,2	9,0	1,08	7,0	8,4	10,5	<b>12,6</b>
22	615	513	<b>13,5</b>	4,3	11,0	1,10	7,2	8,6	10,8	<b>12,9</b>
24	742	618	<b>12,2</b>	4,6	11,0	1,14	6,1	7,3	9,2	<b>11,0</b>

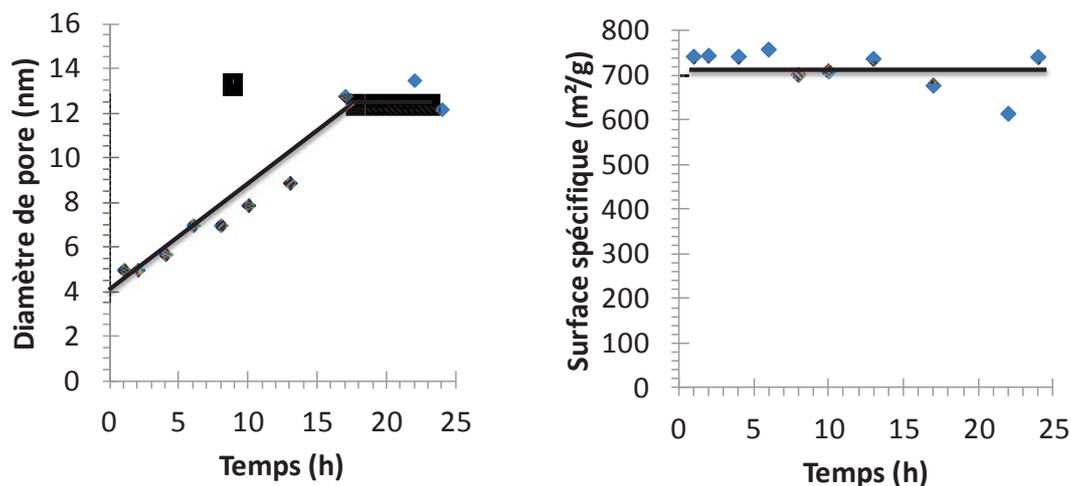
D'après ce tableau, et étant donné que les tailles de pores correspondent à un  $6V/S^*$ , nous pouvons dire que nous avons des mésopores sphériques avec constriction (dont le diamètre est  $D_{\text{dB}}$  boucle dans le tableau 3.1) et une surface hydrophile. A partir de la surface spécifique, on peut aussi estimer le diamètre des nanoparticules par la relation  $D = 6/S\rho$  ( $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$  pour la silice), ce qui pour une surface de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  donne des nanoparticules de  $4 \text{ nm}$ .

Un mécanisme d'organisation de la silice, lors de l'étape de dissolution et reprécipitation dans l'ammoniaque  $0,1 \text{ M}$  à  $40^\circ\text{C}$ , peut être donné (figure 3.9). La conservation d'une même taille de nanoparticule, mais avec une organisation différente explique la conservation d'une surface spécifique quasi constante ( $700 \text{ m}^2/\text{g}$  environ), et l'augmentation de la taille des mésopores. Il semble que la taille maximale des pores soit égale à trois fois le diamètre des particules, et que la taille minimale des pores soit égale à un tiers du diamètre des particules.



**Figure 3.9.** Mécanisme d'organisation des nanoparticules de silice dans le temps lors du traitement des monolithes à l'ammoniaque  $0,1 \text{ M}$  à  $40^\circ\text{C}$

La figure 3.10 montre l'évolution du diamètre des pores avec le temps de traitement basique. Une relation linéaire est obtenue jusqu'à  $22 \text{ h}$ . Au-delà, le diamètre des pores reste inchangé.

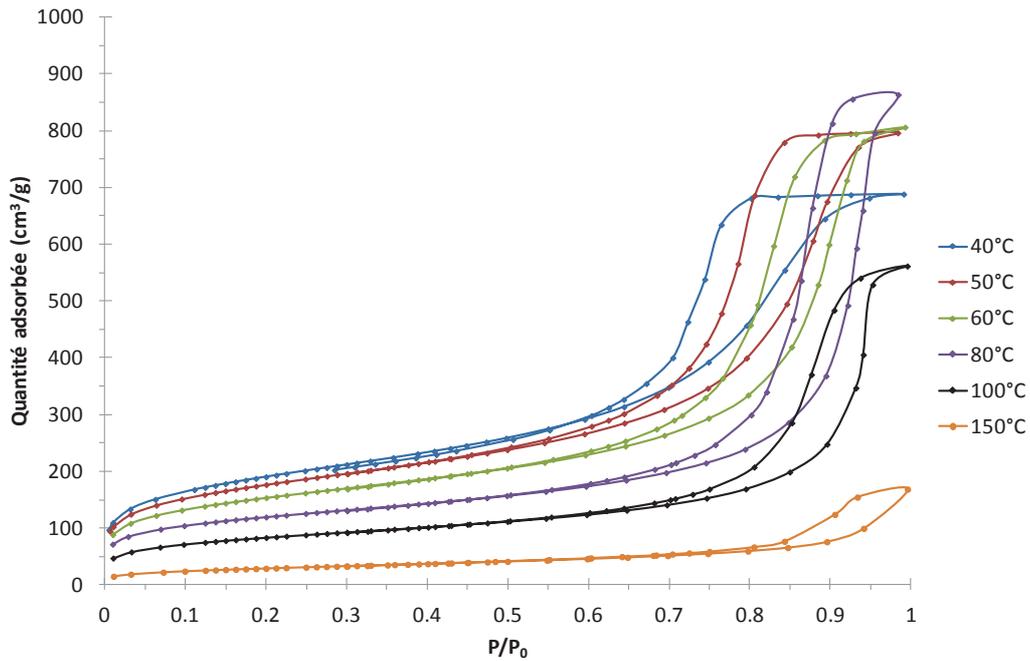


**Figure 3.10.** Diamètre des pores et surfaces spécifiques des monolithes de silice en fonction du temps de traitement à l'ammoniaque 0.1 M à 40°C

En conclusion, on peut remarquer que le temps de traitement basique à une même température (40°C) est un paramètre intéressant pour obtenir des monolithes avec différentes tailles de mésopores de 5 à 12 nm tout en conservant une grande surface spécifique de 700 m<sup>2</sup>/g.

### 3.3.2 Influence de la température du traitement basique

Après l'étape de gélation en milieu acide, les monolithes sont placés dans une solution d'ammoniaque à 0,1 M à différentes températures pendant 24 h dans une bouteille en polypropylène pour les températures comprises entre 40 et 80°C et dans un autoclave en acier avec une chemise en téflon pour les températures égales et supérieures à 100°C. Les monolithes sont ensuite lavés jusqu'à pH neutre, séchés et calcinés à 550°C pendant 8 h à 2°C/min sous air. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour les monolithes obtenus sont données sur la figure 3.11.



**Figure 3.11.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des monolithes de silice traités à l'ammoniaque 0,1 M – 24 h à différentes températures

En analysant encore les résultats d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote, nous pouvons conclure que les monolithes traités à l'ammoniaque à différentes températures présentent des mésopores sphériques avec constriction (dont le diamètre est  $D_{\text{BdB}}$  boucle dans le tableau 3.2). Le résultat est précis pour les matériaux ayant subi le traitement entre 40 et 60°C. Au-delà, les données se situent à de trop hautes pressions partielles pour donner un résultat de tailles de pores vraiment précis, notamment pour le matériau traité à 150°C.

**Tableau 3.2.** Surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$  et  $S^*=S \times 13,5/16,2$ ), Diamètres BdB possibles, volume poreux et calculs de  $4V/S$  et  $4V/S^*$  (pores cylindriques) et  $6V/S$  et  $6V/S^*$  (pores sphériques) des monolithes de silice traités à l'ammoniaque 0,1 M – 24 h à différentes températures (l'isotherme du monolithe traité à 150°C ne permet pas une lecture correcte)

T (°C)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S^*$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{\text{BdB}}$ ads (nm)	$D_{\text{BdB}}$ boucle (nm)	$D_{\text{BdB}}$ dés (nm)	V (mL/g)	$4V/S$ (nm)	$4V/S^*$ (nm)	$6V/S$ (nm)	$6V/S^*$ (nm)
40	689	574	<b>13</b>	6,4	10	1,06	6,18	7,41	9,26	<b>11,12</b>
50	634	528	<b>14,6</b>	5,3	12	1,23	7,76	9,32	11,65	<b>13,98</b>
60	545	454	<b>15</b>	6	14	1,25	9,15	10,97	13,72	<b>16,46</b>
80	426	355	<b>25</b>	6,4	20	1,33	12,53	15,04	18,80	<b>22,56</b>
100	302	252	<b>35</b>	6,4	23	0,87	11,50	13,80	17,25	<b>20,70</b>
150	108	90	<b>44</b>	10,3	25*	0,26	9,66	11,59	14,49	<b>17,39</b>

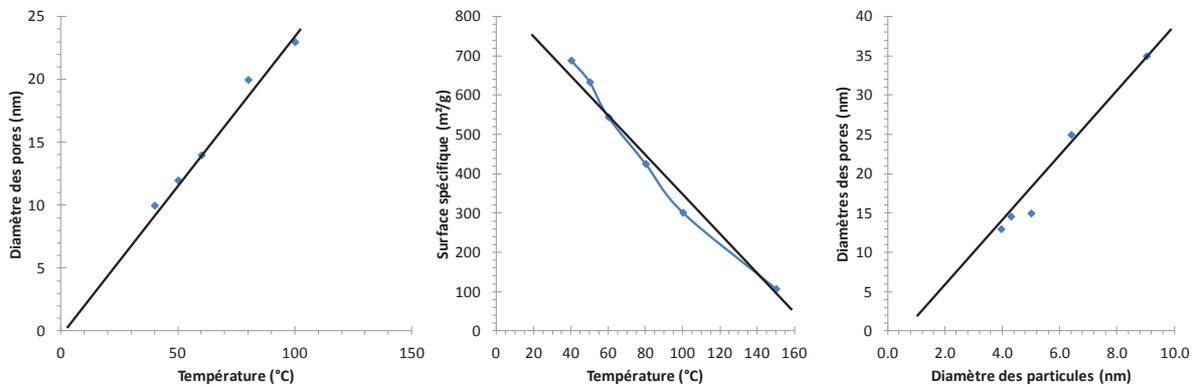
On constate que la température du traitement basique a une influence sur la porosité du matériau final. Tout d'abord, on peut remarquer que l'hystérèse se déplace vers les grandes pressions relatives lorsque la température augmente, ce qui signifie que la taille des mésopores augmente avec la température. Cependant, contrairement à l'étude précédente, on remarque que l'augmentation du diamètre des mésopores est accompagnée d'une diminution de la surface spécifique. L'augmentation de la température du traitement basique entraîne un mûrissement d'Ostwald où les particules de 4 nm initialement formées à 40°C grossissent de 4 nm à 40°C à 25 nm à 150°C d'après la formule  $D_{\text{part}} = 6/Sp$ . Il est à noter que pour une durée de traitement de 24 h, le rapport diamètre de mésopores et diamètre de particules est à peu près de 3 (Tableau 3.3). Excepté pour le traitement à 150°C où les pores doivent être plus grands que ceux observables par adsorption-désorption d'azote.

**Tableau 3.3.** Diamètre des mésopores, diamètre des particules (calculés à partir de la formule  $D_{part} = 6/S_p$ ) et rapport diamètre de pore/diamètre de particule

Température (°C)	Diamètre des pores (nm)	Diamètre particule (nm)	$D_{pore}/D_{particule}$
40	13	4,0	3,28
50	14,6	4,3	3,39
60	15	5,0	3,00
80	25	6,4	3,91
100	35	9,0	3,88
150	44	25,3	0,51

La figure 3.12 montre qu'en augmentant la température du traitement basique, nous pouvons contrôler linéairement la taille des mésopores entre 10 et 25 nm, mais avec une diminution linéaire de la surface spécifique de 700 à 100 m<sup>2</sup>/g due à l'augmentation de la taille des nanoparticules composant le squelette du monolithe.

D'après ces relations linéaires, à 150°C on devrait avoir un diamètre de pore de 35 nm, et une surface de 56 m<sup>2</sup>/g. Or, nous avons mesuré une surface de 108 m<sup>2</sup>/g qui correspond à un diamètre de particule de 25 nm. Le diamètre des pores devrait donc être de 60 nm, si l'arrangement est maintenu.



**Figure 3.12.** Diamètre des pores, surfaces spécifiques des monolithes de silice en fonction de la température du traitement à l'ammoniaque 0,1 M et rapport diamètre de pore/diamètre de particule

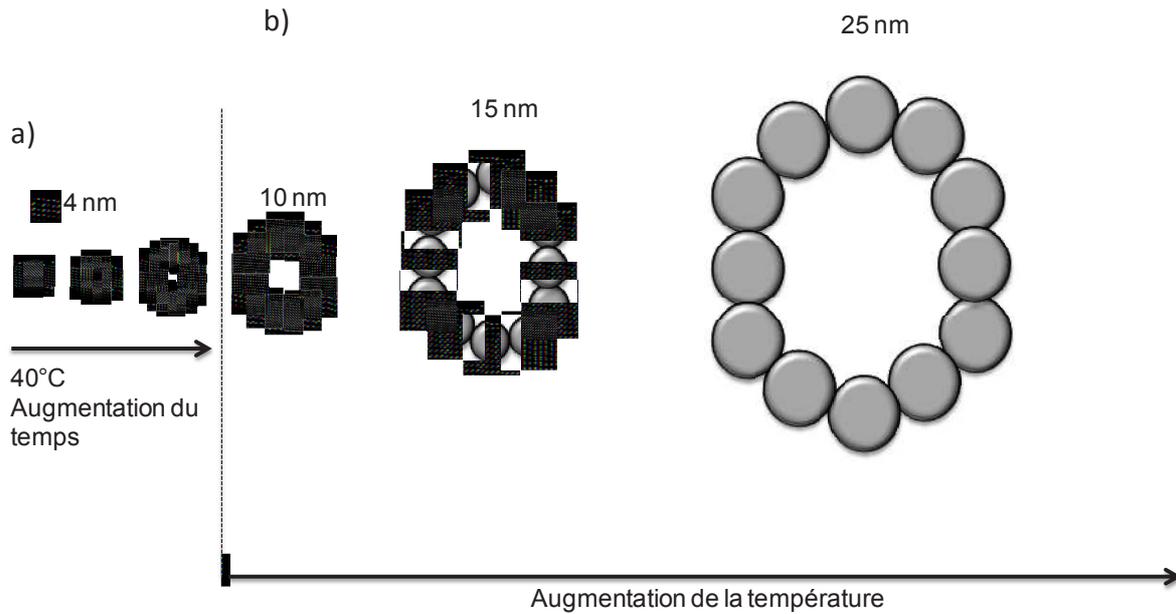
### 3.3.3 Conclusion

Nous avons montré que la mésoporosité pouvait être contrôlée en jouant sur deux paramètres : le temps et la température du traitement basique. Ceci permet d'obtenir une large gamme de porosité ajustable entre 4 et 25 nm(ou plus).

Lorsque l'on maintient le traitement basique à une même température (40°C) et que l'on augmente la durée du traitement, on augmente la taille des mésopores de 5 à 12 nm tout en conservant la même surface spécifique (700 m<sup>2</sup>/g). En revanche, à temps constant et en augmentant la température, la taille des mésopores augmente mais avec des surfaces spécifiques qui diminuent de façon significative. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes ; la taille des nanoparticules formées dans le squelette de silicique augmente avec la température du traitement basique et l'arrangement des particules évolue vers des structures plus dense avec la durée du traitement.

A 40°C, on va former de plus petites nanoparticules (environ 4 nm) dans le squelette silicique. Elles conservent la même taille quelque soit la durée du traitement basique, et de ce fait, les surfaces spécifiques sont conservées. En revanche, l'arrangement de ces nanoparticules évolue vers des agencements moins denses quand on augmente la durée du traitement basique donnant alors des mésopores plus grands (figure 3.13 a).

A plus haute température, à cause du phénomène de mûrissement d'Ostwald, les particules grossissent aux dépens des plus petites, du coup, l'espace interparticulaire résultant va donner lieu à des mésopores plus grands. Comme les nanoparticules sont plus grandes, la surface spécifique développée est moindre, ceci explique alors la diminution de la surface observée. L'agencement des particules ne semble pas changer avec la température. Pour une durée de traitement basique de 24 h, le diamètre des pores est à peu près égal à 3 fois le diamètre des particules (figure 3.13 b).



**Figure 3.13.** Mécanisme d'organisation des nanoparticules de silice à l'intérieur du squelette du monolithe : à basse température en fonction du temps (a), et en fonction de la température (b)

### 3.4 Synthèse de monolithes à porosité hiérarchique de type MCM-41

Les monolithes MCM-41 sont des matériaux ayant des macropores de 3-5  $\mu\text{m}$  et une mésoporosité homogène ordonnée avec des pores cylindriques non connectés. Les monolithes siliciques obtenus par traitement à l'ammoniaque ont une porosité non homogène avec des constriction et certainement des connexions. Ce type de mésoporosité présente plusieurs avantages notamment pour la diffusion des molécules qui, grâce à l'homogénéité des pores, diffuse mieux au sein d'un matériau<sup>38</sup>. Les monolithes MCM-41 sont obtenus par transformation pseudomorphique de monolithes de silice issus de la première étape de gélation en milieu acide, et le traitement basique à l'ammoniaque est remplacé par un traitement basique avec de la soude en présence de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)<sup>19</sup>.

Cette synthèse a été précédemment développée par Babin et al.<sup>19</sup>. Deux types de monolithes peuvent être obtenus en fonction des conditions de synthèse (quantité de soude) : une mésoporosité unique (3,7 nm) ou une double mésoporosité de 3,7 et 10 nm. Nous avons optimisé les conditions de synthèse de ces matériaux afin d'obtenir des monolithes plus stables mécaniquement. Cependant, la reproduction de ces modes opératoires ont conduit à des monolithes fragiles qui s'effritent lors des manipulations.

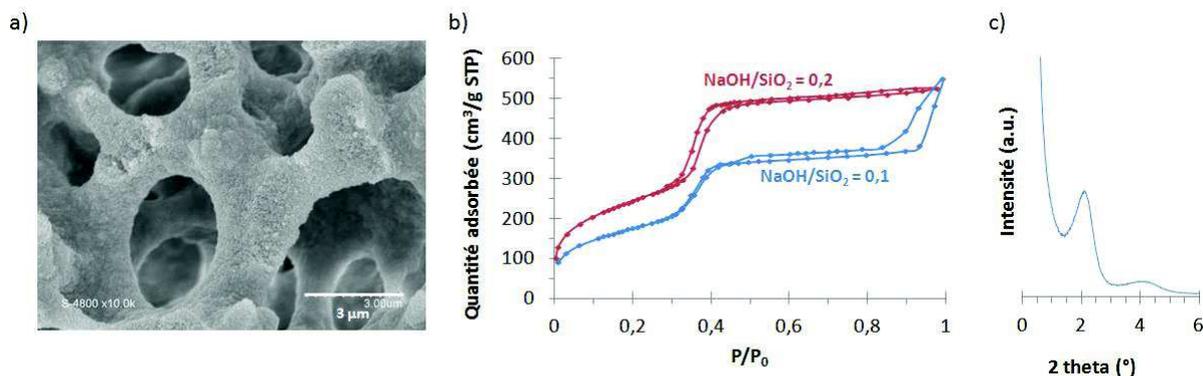
### 3.4.1 Protocole de synthèse des monolithes MCM-41

*Les monolithes obtenus après l'étape de sol-gel et de séparation de phase (première étape en milieu acide) sont retirés de leur bain d'eau neutre, juste égouttés et mis dans une autoclave en présence d'une solution alcaline contenant de l'eau, de la soude (Aldrich) et du CTAB (Aldrich). Dans une synthèse classique, 2 monolithes humides de 10 cm (correspondant chacun à 0,800 g de silice séchée et calcinée) sont placés au fond d'un autoclave. A une solution aqueuse de soude préparée en dissolvant 0,213 g (pour une porosité unique MCM-41 à 3,7 nm) ou 0,107 g (pour une double porosité à 3,5 nm et 10 nm) de soude dans 192 g d'eau distillée, 5,831 g de CTAB sont ajoutés et le mélange est mis à agiter pendant 1 h à température ambiante. La composition du mélange en rapport molaire est alors : 1 Si / 0,60 CTAB / x NaOH / 400 H<sub>2</sub>O (x = 0,2 ou 0,1). La solution alcaline est versée dans l'autoclave contenant les monolithes, et l'autoclave est fermé et mis à 115°C pendant 6 jours. Les monolithes sont récupérés et mis dans un bain d'eau de 1 litre à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 minutes jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 3 lavages). Les monolithes sont ensuite séchés à 80°C pendant un jour et calcinés à 550°C sous air pendant 8 h avec une rampe de 0,5°C/min afin de retirer le CTAB et le PEG restants.*

Les deux changements notables par rapport au protocole de Babin et. al.<sup>19</sup> sont la quantité double de CTAB (de 0,3 à 0,6 pour 1 SiO<sub>2</sub>) et la rampe de calcination plus lente (de 2 à 0,5°C/min).

### 3.4.2 Caractérisation des monolithes MCM-41

La microscopie électronique à balayage des monolithes MCM-41 (figure 3.14 a) qui montre la conservation de la macroporosité et de l'épaisseur du squelette silicique. La volumétrie d'adsorption-désorption d'azote pour déterminer la porosité obtenue (figure 3.14 b), et le diffractogramme des rayons X confirment que la mésoporosité obtenue est ordonnée (figure 3.14 c) avec l'apparition de pics de diffraction aux petits angles ( $d_{100} = 5,16$  nm,  $a_0 = 5,96$  nm) et de la marche verticale sur l'isotherme à  $P/P_0 = 0,35$  caractéristique de mésopores homogènes de 3,7 nm.



**Figure 3.14.** Image MEB (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (b) et diffractogramme des RX (c) des monolithes MCM-41

Les conditions de synthèse pseudomorphique des monolithes MCM-41 ont été adaptées pour avoir une vitesse de dissolution de la silice de départ équivalente à la vitesse de formation des MCM-41<sup>19</sup>. Comme la formation des MCM-41 est rapide, la vitesse de dissolution de la silice doit aussi être rapide. C'est pour cela que la transformation pseudomorphique a été réalisée sur des monolithes issus de la première étape de gélotion qui sont moins condensés. Partir de monolithes après la deuxième étape de traitement basique, où la silice est plus condensée, aurait conduit à une formation rapide de MCM-41 sur la surface externe du monolithe en forme de serpents qui se détachent du monolithe.

La synthèse des monolithes MCM-41 a été améliorée pendant cette thèse en doublant la quantité de CTAB (1 SiO<sub>2</sub>: 0.6 CTAB : x NaOH : 400 H<sub>2</sub>O) et en diminuant la vitesse de calcination, permettant ainsi d'obtenir une synthèse reproductible et un monolithe plus stable mécaniquement. Ce traitement n'a pas d'effet sur la macroporosité ainsi que sur l'épaisseur de squelette qui restent similaires à ceux des monolithes de silice décrits au paragraphe 3.2.

Deux types de porosité ont pu être obtenus en jouant sur la quantité de soude. Pour un rapport NaOH/SiO<sub>2</sub>= 0,2, le matériau présente une simple porosité à 3,5 nm caractéristique des MCM-41, tandis que pour un rapport NaOH/SiO<sub>2</sub>= 0,1, une double porosité est observée à 3,5 et 10 nm (figure 3.13. b). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en diminuant la quantité de soude, la dissolution étant plus lente, la mésoporosité induite par le tensioactif est moins favorisée par rapport à celle induite par l'effet de dissolution et reprécipitation de la silice. La surface spécifique et le volume mésoporeux ordonné sont plus faibles (tableau 3.4) pour la synthèse avec le rapport NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0,1, car, comme montré précédemment sur des poudres<sup>99</sup>, une plus faible alcalinité dans la synthèse des MCM-41 conduit à des épaisseurs

de parois plus grandes qui passent de 1 nm pour un rapport  $\text{NaOH/SiO}_2 = 0,2$  à 2 nm pour un rapport de  $\text{NaOH/SiO}_2 = 0,1$ .

**Tableau 3.4.** Surface spécifique, volume poreux, diamètre de pore, paramètre de maille et épaisseur de paroi (t) pour les différents monolithes MCM-41 synthétisés

Agent structurant	NaOH/Si	S (m <sup>2</sup> /g)	V (mL/g)	Dpore (nm)	a <sub>0</sub> (nm)	t (nm)
CTAB	0,1	660	0,77	3,7 + 10	5,96	2,26
CTAB	0,2	1017	0,86	3,7	4,85	1,15
CTAB + TMB	0,2	727	0,98	5,5	9,46	4,94

Ces deux types de monolithes MCM-41 sont des candidats prometteurs pour être utilisés comme matériaux modèles pour comprendre les phénomènes de diffusion dans les systèmes à pores bien définis, et notamment pour voir l'influence d'une deuxième mésoporosité plus grande pour le transport. Une étude précédente a montré par des mesures de RMN PFG de diffusion du n-hexane dans des particules de MCM-41 préparées par synthèse pseudomorphique<sup>45</sup>, que l'addition d'une deuxième mésoporosité plus grande et connectée à l'extérieur de la particule (comme dans notre cas avec l'hystérèse verticale de la deuxième porosité) augmentait la vitesse dans les mésopores de type MCM-41. Ces nouveaux monolithes hiérarchiques ayant des pores bien définis à 2 ou 3 échelles pourraient représenter des matériaux modèles intéressants pour comprendre les phénomènes de diffusion dans les milieux poreux multi-échelles complexes.

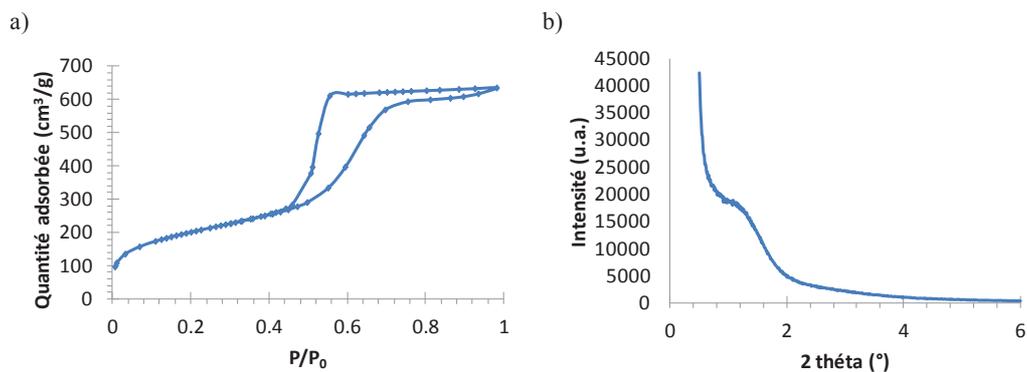
### 3.4.3 Gonflement des mésopores dans les monolithes MCM-41

Précédemment<sup>80</sup> il a été montré sur des poudres ou des particules la possibilité d'augmenter la taille des mésopores dans les MCM-41 par l'utilisation d'un agent gonflant, le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB). La synthèse pour les poudres de MCM-41 a été réalisée avec les rapports molaires suivant : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,1 CTAB : 0,25 NaOH : 1,3 TMB : 20 H<sub>2</sub>O.

Le protocole décrit au paragraphe 3.4.1 pour la synthèse de monolithe MCM-41 a été reproduit en ajoutant 2,083 g de TMB au mélange final et en agitant 15 minutes supplémentaires à température ambiante, ce qui correspond aux rapports molaires : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,6 CTAB : 0,20 NaOH : 1,3 TMB : 400 H<sub>2</sub>O. La solution alcaline est versée dans l'autoclave

contenant les monolithes, et l'autoclave est fermé et mis à 115°C pendant 6 jours. Les monolithes sont récupérés et mis dans un bain d'eau de 1 litre à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 minutes jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 3 lavages). Les monolithes sont ensuite séchés à 80°C pendant un jour et calcinés à 550°C sous air pendant 8 h avec une rampe de 0,5°C/min afin de retirer le CTAB, le PEG et le TMB restants.

Cette synthèse conduit à l'obtention d'un monolithe stable, dont l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (figure 3.15) montre l'augmentation de la taille des mésopores de 3,5 à 5,5 nm, une surface spécifique de 730 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 1 mL/g. En comparaison avec un monolithe silicique de même taille de mésopores (5,5 nm obtenu avec un traitement à l'ammoniaque 0,1 de 6 h à 40°C : S = 759 m<sup>2</sup>/g) on constate que le monolithe MCM-41 gonflé avec le TMB vérifie la relation  $D = 4V/S$  donc que les pores sont cylindriques alors que le monolithe silicique ne vérifie pas cette relation mais plutôt celle pour des pores sphériques à constrictions. Ces deux types de monolithes constituent des matériaux modèles pour étudier la différence de diffusion entre des pores cylindriques et des pores à constrictions.



**Figure 3.15.** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K (a) et diffractogramme des rayons X (b) du monolithe MCM-41 gonflé avec du TMB

Ces résultats montrent que l'utilisation du TMB pour gonfler les mésopores des monolithes MCM-41 est une solution adaptée. En revanche, l'augmentation de la taille des mésopores obtenue est inférieure à celle obtenue sur les poudres où, pour un rapport  $TMB/SiO_2 = 1,3$  des pores de 10 nm avaient été obtenus<sup>80</sup>. Ceci peut s'expliquer par le fait que la synthèse des monolithes s'effectue avec beaucoup plus de CTAB que la synthèse des poudres. Une étude sur l'augmentation de la quantité de TMB dans cette synthèse de monolithe MCM-41 devrait être entreprise pour voir la possibilité d'agrandir encore les pores des monolithes, en gardant une géométrie cylindrique.

### 3.5 Synthèse de monolithes de plus grands diamètres macroscopiques

A ce stade, nous maîtrisons la synthèse des monolithes de 6 mm de diamètre. Pour différentes applications et pour l'éventualité d'un passage à l'échelle industrielle, il apparaît nécessaire d'augmenter la taille des monolithes. L'objectif de l'étude vise à augmenter le diamètre de 6 mm à environ 3 cm.

Miyamoto et. al.<sup>100</sup> ont montré une synthèse de monolithe siliciques permettant l'obtention de monolithes de très grandes tailles (jusqu'à 9 cm de diamètre) (figure 3.16). Cependant, les pores du squelette silicique excèdent 50 nm afin de diminuer les forces capillaires lors de l'évaporation du solvant pour éviter que les monolithes craquent durant le séchage. Pour obtenir des pores plus petits dans le squelette (des mésopores inférieurs à 30 nm), le seul moyen proposé est d'utiliser le séchage supercritique pour éviter un effondrement de la structure silicique<sup>100</sup>.



Figure 3.16. Monolithes de grands diamètres obtenus par Miyamoto<sup>100</sup>

En réalité, pour la synthèse de gros monolithes, deux problèmes se posent. Premièrement, la rétractation, qui a lieu durant la première étape de gélation en milieu acide (environ 13% de la taille de départ), est plus importante et par conséquent le matériau est plus fragile et plus sensible aux variations brusques des conditions environnantes (gradient, température, humidité et, surtout de pH). Deuxièmement, plus un matériau est gros, plus le séchage est difficile et non homogène avec des forces capillaires différentes. La taille du matériau augmente donc la probabilité d'apparition de zones de craquage. Un séchage supercritique est généralement utilisé pour pallier cet inconvénient, mais notre objectif, pour une synthèse plus simple et à moindre coût, est d'éviter d'utiliser cette technique.

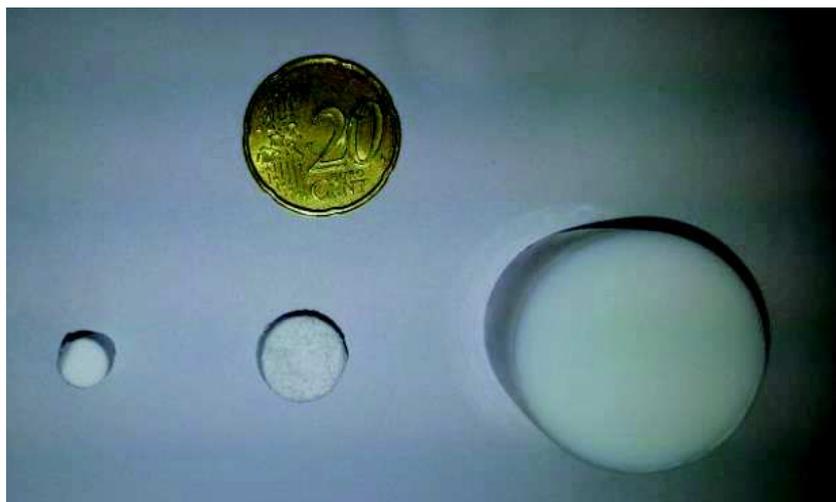
### 3.5.1 Protocole de synthèse.

Premièrement, la synthèse des monolithes de taille classique a été effectuée dans un moule plus grand (pilulier de 3,5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur). Après l'étape de gélification en milieu acide, et le lavage à l'eau, le monolithe s'est bien formé avec une rétraction de 4 mm. Un monolithe de 3,1 cm de diamètre a donc été formé. Le traitement à l'ammoniaque (0,1 M à 40°C durant 24 h avec un rapport NaOH/Si = 2) qui a été appliqué à la suite de la gélification a complètement détruit les monolithes. Ceci montre qu'en augmentant la taille des monolithes, les matériaux deviennent plus fragiles, et ne supportent pas les variations non homogènes du gradient de pH qui se forme petit à petit dans le monolithe. Il faudrait pouvoir augmenter le pH graduellement et de façon homogène dans tout le matériau.

Pour éviter ces gradients de pH dus à la taille des monolithes, ils ont été placés dans une bouteille en polypropylène de 1L avec 250 mL d'eau et nous avons ajouté goutte à goutte 250 mL d'une solution d'ammoniaque à 0,2 M. Ainsi, le pH de la solution augmente progressivement et à la fin la concentration d'ammoniaque est bien de 0,1M. La bouteille est ensuite placée à l'étuve à 40°C pendant 24 h. Le lavage reste inchangé.

Avec cette technique d'ajout progressif d'ammoniaque, on obtient des monolithes stables après traitement basique (figure 3.17). L'augmentation graduelle du pH est donc une condition nécessaire pour favoriser la synthèse de gros monolithes. Cependant les monolithes ont craqué lors du séchage, dû au gradient des forces capillaires. Il faudrait pouvoir retirer l'eau de la même façon dans tous les pores.

Afin d'améliorer le séchage, un changement de solvant entre l'eau et l'éthanol a été effectué. L'éthanol ayant une tension de surface plus faible que l'eau (22,7 mN.m<sup>-1</sup> pour l'éthanol contre 71,97 mN.m<sup>-1</sup> pour l'eau), il permet d'avoir moins de forces mises en jeu avec la silice lors du séchage et ainsi mieux préserver la structure. Les monolithes (de 3,1 cm de diamètre) sont plongés dans 500 mL d'éthanol à 96% à température ambiante, et l'éthanol est changé tous les jours, pendant 4 jours. Les monolithes sont ensuite séchés 4 jours à température ambiante. Les monolithes résultants sont stables et mesurent 3,1 cm de diamètre et 5 cm de long. Les monolithes ont ensuite été calcinés à 550°C pendant 8 h avec une rampe de 2°C/min sous air afin d'éliminer le PEG restant.



**Figure 3.17.** Monolithes de grand diamètre obtenus par augmentation progressive du pH

Les matériaux se sont cassés pendant la calcination. La structure formée à la suite du traitement basique n'était pas suffisamment stable. Des traitements basiques supplémentaires avec ajout progressif d'ammoniaque pour mieux condenser le réseau ou une température supérieure du traitement pourraient être envisagés.

Une autre technique de synthèse a été explorée, l'utilisation d'urée dans la synthèse des monolithes comme source *in-situ* d'ammoniac pendant le traitement thermique.

### 3.5.2 Utilisation d'urée

L'idée est d'utiliser l'urée comme source *in-situ* d'ammoniac. En effet, selon la réaction suivante :  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$  l'urée va se décomposer *in-situ* en ammoniac et permettre alors la formation des mésopores par dissolution et reprécipitation du squelette silicique. Cette transformation est favorisée en augmentant la température (à partir de 30°C) et le pH (même si la transformation est aussi favorisée en milieu acide)<sup>101</sup>. Ceci permet d'agir localement et de façon homogène dans tout le monolithe, et d'avoir une production progressive d'ammoniaque permettant, comme on l'a vu précédemment, d'éviter les gradients de pH.

#### 3.5.2.1. Protocole de synthèse

20 g de TEOS sont pesés avec précision, selon le mode opératoire décrit précédemment et mis au congélateur pendant une heure. Dans un Erlenmeyer de 100 mL, 24,560 g d'eau distillée sont pesés précisément, et ensuite, l'acide nitrique (2,313 g à 68%) est ajouté. La solution est agitée 5 min à 500 t/min à température ambiante. 2,534 g de PEG

20 kDa sont pesés et ajoutés à la solution qui est mise sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète du polymère. La solution est alors placée à  $-19^{\circ}\text{C}$  pendant 10 min pour être refroidie sans solidification, puis dans un bain de glace en prenant la précaution que l'ensemble de l'Erlenmeyer soit uniformément refroidi. Le TEOS placé au congélateur est alors ajouté directement à la solution, en faisant bien attention à chasser la bulle d'air en premier comme expliqué précédemment. La solution est alors agitée encore pendant 30 min. Puis 1,730 g ou 1,153 g ou 0,576 g d'urée sont ajoutés à la solution. La solution est agitée pendant 20 min jusqu'à dissolution complète de l'urée. Les rapports molaires de la composition finale du mélange sont alors : 1 Si / 0,60 EO / 0,26  $\text{HNO}_3$  / 14,21  $\text{H}_2\text{O}$  /  $x \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  avec  $x=0,3 - 0,2$  et  $0,1$  respectivement.

La solution est versée dans un autoclave garni d'une chemise en téflon (de 3 cm de diamètre et de 12 cm de longueur) et mis à refroidir à  $-19^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure au préalable. Il est ensuite placé à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 3 jours pour l'étape de gélification et de séparation de phase, puis à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h pour permettre la décomposition de l'urée en ammoniac. L'autoclave est ensuite refroidi, puis le monolithe est prélevé et mis dans un bain d'eau de 1L à température ambiante pour être lavé jusqu'à pH neutre (1 lavage nécessaire). Le monolithe est ensuite placé dans un bain d'éthanol technique (96%) pendant 24 h. Le monolithe est ensuite séché 1 jour à température ambiante puis calciné à  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 8 h sous air avec une rampe de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

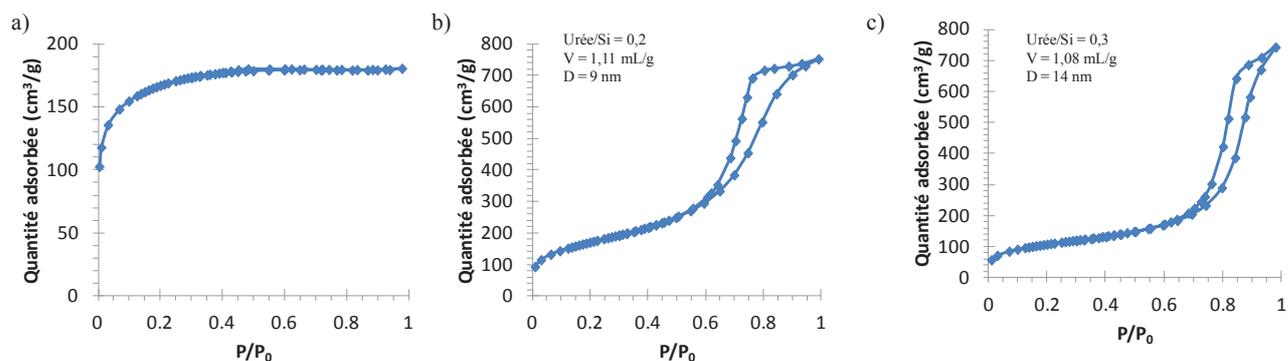
### 3.5.2.2 Résultats sur les monolithes siliciques à base d'urée

Les monolithes obtenus pour les rapports Urée/ $\text{SiO}_2 = 0,3$  et  $0,2$  (soit  $\text{NH}_3/\text{SiO}_2 = 0,6$  et  $0,4$ ) présentent une très bonne stabilité mécanique. En revanche, celui synthétisé avec un rapport Urée/ $\text{SiO}_2$  de  $0,1$  (soit  $\text{NH}_3/\text{SiO}_2 = 0,2$ ) ne tient pas et s'effrite au séchage. Les traitements basiques en solution à base d'ammoniacque étaient effectués avec ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Si} = 2$ )

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (figure 3.18) des monolithes pour des rapports Urée/ $\text{SiO}_2$  de  $0,3$  et  $0,2$ , montrent que le squelette obtenu est mésoporeux avec des tailles de mésopores de 14 nm et 9 nm respectivement. La taille des mésopores augmente avec la quantité de  $\text{NH}_3$  et la surface diminue. Les nanoparticules de silice du squelette augmentent en taille. L'ajout de plus de  $\text{NH}_3$  (ou de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) augmente la taille des particules de silice comme dans les synthèses de Stöber<sup>102</sup>. Les monolithes obtenus avec des rapports Urée/ $\text{SiO}_2$  de  $0,3$  et  $0,2$  sont identiques à ceux des synthèses effectuées avec l'ammoniacque à  $60^{\circ}\text{C}$  24 h

et 40°C 24 h respectivement. L'ammoniac (ou l'ammoniaque) a donc le même effet que la température.

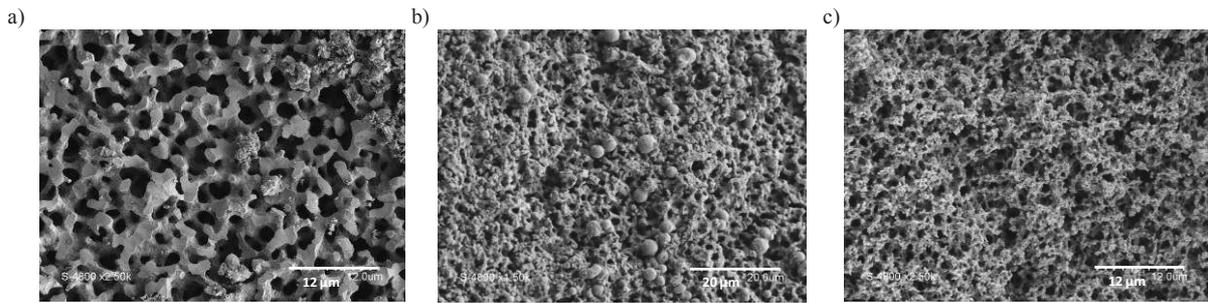
Par contre, pour un rapport Urée/SiO<sub>2</sub> de 0,1, le squelette obtenu est microporeux, signe que la quantité d'urée n'était pas suffisante pour permettre la dissolution et reprécipitation du squelette silicique, donnant donc un matériau moins condensé.



**Figure 3.18.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour les monolithes de silice synthétisés avec l'urée : Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,1 (a) - Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,2 (b) - Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,3 (c)

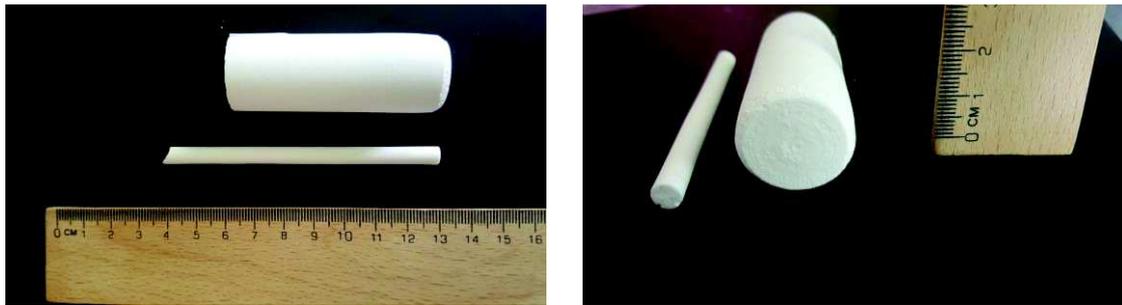
Les monolithes formés à partir d'urée ressemblent au niveau mésoporosité à ceux formés par traitement à l'ammoniaque. En revanche, l'urée a un effet sur la macroporosité. En effet, la macroporosité diminue de 3 à 1 μm quand la quantité d'urée augmente de Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,1 à 0,3 comme le montre les images MEB (figure 3.19). Pour un rapport Urée/SiO<sub>2</sub> de 0,3 la taille des macropores est de 1 μm. Pour un rapport Urée/SiO<sub>2</sub> de 0,2, la séparation de phase ne se fait pas correctement et on observe alors une macroporosité bouchée avec des ouvertures à 1 μm, et des bulles qui se forment. Pour un rapport Urée/SiO<sub>2</sub> de 0,1 la macroporosité est conservée à 3 μm mais le monolithe n'est pas suffisamment stable, et non mésoporeux.

Par conséquent deux solutions se présentent : soit étudier l'effet de l'urée sur la macroporosité et trouver le bon rapport qui permet de retrouver celle désirée, soit effectuer la synthèse en deux étapes en faisant tout d'abord la gélification sans urée afin de bien contrôler la macroporosité, puis de rajouter l'urée dans une seconde étape afin de former les mésopores. Il y a pu également avoir un effet de l'urée lors de l'étape de gélification en milieu acide. En effet, l'urée peut déjà se transformer en ammoniaque à 40°C et à pH acide. Ceci a dû avoir lieu, et donc neutraliser une partie de l'acide nitrique, ce qui a stoppé la séparation de phase. Une augmentation de la quantité d'acide dans la synthèse de départ pourrait également être une solution supplémentaire. Ces études n'ont pas été réalisées faute de temps.



**Figure 3.19.** Images MEB pour les monolithes de silice synthétisés avec l'urée : Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,1 (a) - Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,2 (b) - Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,3 (c)

Néanmoins, nous avons pu montrer que l'utilisation d'urée était intéressante pour la synthèse de monolithes de plus grande taille. Nous avons pu obtenir des matériaux de plus grands diamètres (figure 3.18) et stables mécaniquement. De plus, la synthèse a été réalisée dans des conditions douces avec un séchage simple (échange de solvant) qui n'utilise pas de séchage supercritique.



**Figure 3.20.** Monolithe de silice de 6 mm de diamètre et monolithe de silice de 2,3 cm de diamètre synthétisé avec l'urée (Urée/SiO<sub>2</sub> = 0,3)

### 3.6 Conclusion générale sur les monolithes siliciques

Dans ce chapitre nous nous sommes attachés à améliorer et à mieux contrôler la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique.

Tout d'abord, le protocole de synthèse a été minutieusement mis au point (pesée précise du TEOS, limitation des transitions de température) afin d'avoir une reproductibilité de la synthèse. Ensuite, une étude approfondie sur le contrôle de la mésoporosité a été réalisée. Nous avons montré qu'en variant la température, le temps du traitement basique à l'ammoniaque, et certainement la quantité d'ammoniaque par rapport à la silice, une large gamme de diamètres de mésopores de 4 à plus de 25 nm était possible et que, pour des tailles comprises entre 4 et 14 nm, les surfaces spécifiques élevées autour de 700 m<sup>2</sup>/g étaient possibles.

La synthèse des monolithes MCM-41 par transformation pseudomorphique des monolithes de silice a également été optimisée. En doublant la quantité de CTAB utilisée habituellement, et en ralentissant la vitesse de calcination, des monolithes plus stables ont pu être obtenus. L'effet de la quantité de soude qui permet d'obtenir des matériaux à simple (3,5 nm) ou double (3,5nm et 10 nm) porosité a également été démontré. La possibilité d'augmenter la taille des mésopores par ajout de TMB a été montrée.

L'emploi de CTAB dans le traitement basique des monolithes permet d'obtenir des mésopores de tailles homogènes cylindriques contrairement aux traitements à l'ammoniaque qui donnent des pores avec constriction et certainement interconnectés.

Dans la dernière partie, nous avons étudié la synthèse de monolithes de plus gros diamètres, car leur synthèse est sensible à plusieurs paramètres et rend difficile leur réalisation. Un échange de solvant de l'eau à l'éthanol permet d'éviter les fissures lors de l'étape de séchage et permet une mise en œuvre plus facile sans avoir recours au séchage supercritique. Nous avons montré que l'utilisation d'urée permettait d'obtenir des matériaux plus gros et stables.

Une étude doit maintenant être faite pour trouver les bonnes quantités d'urée et de taille de polymère à utiliser ou le moment auquel l'urée doit être ajoutée à la synthèse afin de contrôler la macroporosité des monolithes.





# CHAPITRE 4 :

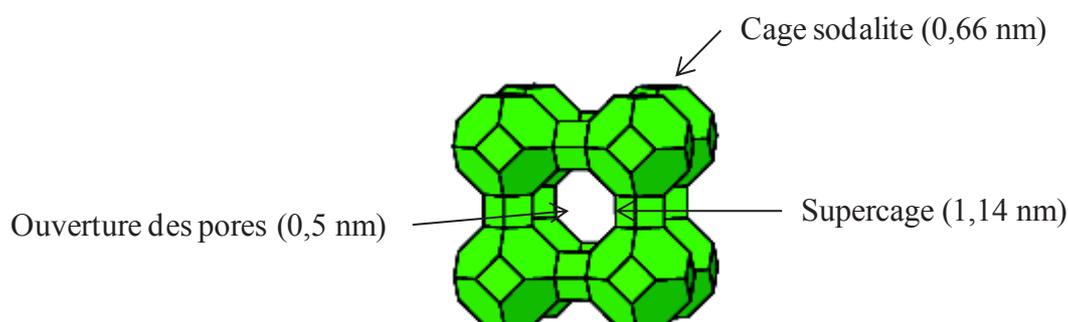
## Synthèse de monolithes

LTA



Grâce à sa capacité d'échange cationique élevée et sa capacité à retenir l'eau et les petites molécules polaires, la zéolithe LTA a trouvé de nombreuses applications et est intensivement utilisée commercialement dans des domaines aussi variés que la chimie, la physique, la médecine, l'agriculture... La zéolithe LTA est communément obtenue par synthèse hydrothermale en utilisant des procédés relativement simples et a souvent été utilisée comme modèle pour comprendre la chimie des aluminosilicates cristallins. Cependant, en dépit de nombreuses études, l'élaboration de la zéolithe LTA en pièces ou dispositifs macroscopiques tels que des films ou des monolithes pour des applications de flux continu pour une intensification des procédés reste un véritable défi.

La zéolithe Na-LTA (de formule brute  $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) est composée d'un arrangement cubique d'unité cellulaire de 2,45 nm, chaque unité cellulaire comprenant 8 supercages de 1,14 nm de diamètre et 8 cages sodalite de 0,66 nm de diamètre (figure 4.1). Les supercages sont reliés entre elles par des fenêtres de 0,5 nm. Cependant, la présence de cations, et leur position dans la zéolithe, réduit la taille d'ouverture des pores de 0,4 ou 0,3 nm. Par exemple, pour la Na-LTA (tamis moléculaire 4A) et la K-LTA (tamis moléculaire 3A) les ouvertures de pore sont de 0,41 et 0,30 nm, respectivement, tandis que le remplacement de 2  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  conduit à une ouverture de pore de 0,48 nm (Ca-LTA, tamis moléculaire 5A), ce qui permet à l'azote de pénétrer dans la structure, alors que ceci est impossible pour la Na-LTA. Un échange au calcium est donc nécessaire pour déterminer le volume microporeux de la zéolithe LTA avec l'azote de diamètre 0,364 nm.



**Figure 4.1.** Structure de la zéolithe LTA

En tant qu'adsorbant, la LTA est très utilisée comme agent desséchant, par exemple, dans le séchage de flux industriels, ou dans des systèmes de chauffage/refroidissement, ou dans des procédés de séparation et de purification. Parmi eux, les procédés industriels utilisant

la LTA sont les techniques de séparation des propane/propène et des n-/iso alcanes<sup>103</sup>, ou l'élimination du CO de l'hydrogène produit par reformage d'hydrocarbures<sup>104</sup> ou l'élimination du CO<sub>2</sub> et du NH<sub>3</sub> de l'air dégagé dans l'environnement pendant le compostage des déchets organiques<sup>105</sup>.

De nouvelles applications de la LTA sont apparues récemment, avec leur utilisation comme microcapteur d'humidité dans des microbalances à quartz<sup>106</sup> ou comme luminophores (LTA échangée à l'argent) pour la fabrication de lampes fluorescentes ou de convertisseurs de longueur d'onde de l'UV à la lumière visible dans des panneaux photovoltaïques<sup>107, 108</sup>.

Avec un rapport molaire Si/Al = 1, qui est la teneur en aluminium la plus élevée possible pour les aluminosilicates tétraédriques, la LTA possède un nombre maximal de sites d'échanges cationiques, et donc la plus grande capacité d'échange des zéolithes (5,4 meq/g). Les propriétés d'échange cationique de la LTA sont principalement exploitées dans l'adoucissement d'eau, pour piéger les ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, et sont la raison pour laquelle la plus grande utilisation commerciale de la LTA est pour la lessive. Les propriétés uniques d'échange cationique de la LTA peuvent également être utilisées pour l'élimination des métaux lourds (Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) présents dans les eaux de rejet des industries pétrolières, pour la purification de l'eau potable, pour la pré-concentration de métaux lourds pour faciliter les dosages<sup>109</sup>, et la désalination des eaux contenant des ions Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup>. Dans notre cas, la zéolithe LTA va avoir un intérêt particulier, de par sa capacité à piéger sélectivement les ions radioactifs tels que le Sr<sup>2+</sup><sup>27</sup>.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, un premier monolithe de LTA à porosité hiérarchique micro-/macroporeux formé par une agrégation de cristaux microniques a été synthétisé au laboratoire, par transformation pseudomorphique d'un monolithe silicique. Ce matériau a été testé pour le piégeage en continu du Sr<sup>2+</sup>, et a montré des résultats très encourageants pour les faibles débits de solution à traiter<sup>27</sup>. Le problème obtenu avec ce matériau est donc la limitation du procédé à de très faibles débits. En effet, une augmentation du débit de 0,15 à 0,5 mL/min a entraîné une diminution de la quantité totale adsorbée et des fuites de Sr<sup>2+</sup> dès le départ.

Les propriétés uniques de la LTA dans la séparation et l'adsorption sélective proviennent de la proximité de taille entre les pores et les espèces en jeu, permettant le tamisage moléculaire et une interaction optimale avec la surface. Cette situation affecte toutefois négativement le transport de matière dans les pores, qui est souvent limité par la diffusion, et qui est donc responsable de la limitation des performances. Afin de remédier à

cet inconvénient, il apparaît nécessaire de créer de la mésoporosité dans les monolithes LTA pour augmenter l'accessibilité aux sites zéolithiques d'échange.

Plusieurs stratégies peuvent être envisagées, et beaucoup d'études ont été consacrées à la création de mésoporosité dans les zéolithes. Traditionnellement, une désilication ou désalumination est effectuée pour obtenir des mésopores dans les zéolithes<sup>110</sup>. Cependant, ces méthodes ne sont pas applicables dans le cas de la LTA qui a un rapport Si/Al de 1 qui rend cette zéolithe plus fragile aux traitements acides ou basiques utilisés en désalumination et désilication, respectivement, et pourrait modifier le rapport Si/Al et entraîner un effondrement de la structure. Une stratégie possible serait de réaliser simultanément la désilication et la désalumination, ceci effectué par Gilson et al.<sup>111</sup> ce qui a permis de conserver le rapport Si/Al de départ. Ce procédé nécessite l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF), qui est dangereux, nous n'avons pas souhaité envisager cette étude.

Nous avons donc envisagé d'autres voies de synthèse. Premièrement, la production de nanocristaux de LTA afin d'avoir une mésoporosité interparticulaire. En littérature, il a été montré que des nanocristaux de LTA pouvaient être obtenus grâce à un contrôle des phénomènes de nucléation et croissance des cristaux de zéolithe<sup>112-120</sup>. La composition du gel de départ, les temps et les températures de vieillissement et de cristallisation sont les paramètres importants qui contrôlent la taille et la distribution de taille des cristaux.

La deuxième voie possible est l'utilisation de molécules organiques pour la création de mésopores dans les cristaux de LTA. Cette dernière approche a été décrite par les groupes de Ryoo<sup>121</sup> et Zhao<sup>122</sup> par exemple, qui utilisent des silanes présentant des longues chaînes d'alkylammonium ou des sels comme espèces porogènes, respectivement. Des synthèses de nanocristaux de LTA utilisant des tétraméthylammonium ont également été rapportées<sup>123-125</sup>.

Une troisième voie est l'utilisation de l'empreinte de carbone d'une mésoporosité, qui s'obtient généralement après imprégnation de sucres dans les mésopores, suivi d'une pyrolyse et élimination de la silice par traitement HF ou basique<sup>7, 61</sup>. La synthèse de zéolithe se fait alors par imprégnation du réseau mésoporeux de carbone. Dans notre cas, nous allons garder la partie silicique pour l'utiliser comme source de silice dans la synthèse des zéolithes, la mésoporosité étant occupée par les sucres pyrolysés. Une calcination (sous air) permet ensuite de libérer la mésoporosité.

Dans un premier temps, nous présenterons la reproduction de la synthèse des monolithes de LTA constitués de particules microniques par transformation pseudomorphique, puis les différentes voies qui ont été utilisées pour créer de la mésoporosité dans ces zéolithes-là.

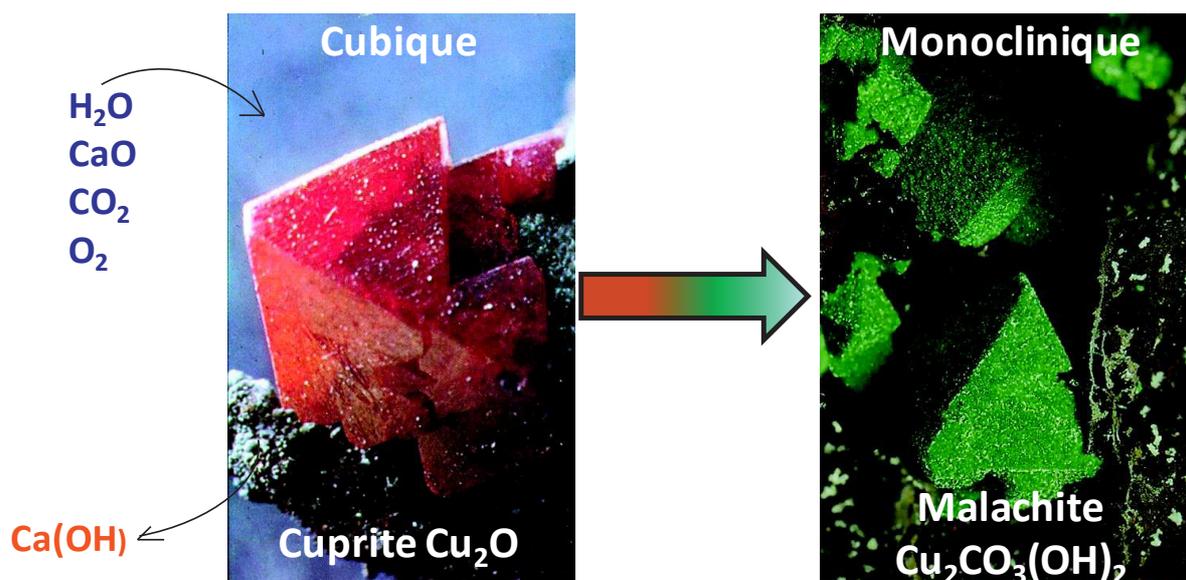
## 4.1 Reproduction des monolithes LTA macroporeux

Un premier monolithe de LTA micro-/macroporeux a déjà été synthétisé au laboratoire, par transformation pseudomorphique d'un monolithe de silice, lors de la thèse précédente d'Alexander Sachse<sup>27, 96</sup>. Le squelette de ce monolithe était composé d'une agrégation de particules microniques de LTA.

### 4.1.1 Concept de transformation pseudomorphique

Tout d'abord, nous rappelons ce qu'est une transformation pseudomorphique.

Le pseudomorphisme est un terme qui dérive du monde des minéraux et qui permet l'obtention d'un minéral avec une morphologie qui ne correspond pas à la morphologie typiquement repérée pour son groupe de symétrie cristallographique<sup>126</sup>. Le minéral obtenu, appelé pseudomorphe, prend la forme extérieure d'un autre minéral. La transformation pseudomorphique implique l'usage d'une solution qui échange des anions (ou cations) avec un solide et peut être décrite par un procédé de dissolution et de reprecipitation. Dans la nature, ce procédé est très lent et implique l'infiltration d'eau, de pluie acide, dans le sol et l'érosion. La figure 4.1 montre l'exemple d'une telle transformation pseudomorphique d'un monocristal transparent de cuprite (rouge) de structure cubique en un cristal opaque de malachite (vert) de structure monoclinique formée d'une multitude de petits cristaux à l'intérieur de la forme du monocristal.



**Figure 4.1.** Concept de transformation pseudomorphique pour la transformation par infiltration de pluie acide de cuprite en malachite en gardant la morphologie pyramidale du monocristal de cuprite [refs 234, 235]

L'application de ce concept sur nos monolithes de silice à porosité hiérarchique a déjà été présentée dans le paragraphe 3.3 lors de la synthèse des monolithes MCM-41. Le principe général est d'adapter la vitesse de dissolution de la silice contenue dans le squelette du monolithe à la vitesse de recristallisation d'un autre matériau à base de silice pour conserver la structure monolithique de départ. Le squelette amorphe est alors transformé en squelette à porosité ordonnée (MCM-41) ou en squelette zéolithique (LTA par exemple). Le contrôle des vitesses de dissolution et recristallisation est dépendant de plusieurs paramètres comme la basicité du traitement, sa durée, la concentration des espèces ajoutées, la température et l'état de condensation du monolithe de départ. Par exemple, dans le cas des monolithes MCM-41, nous sommes partis d'un monolithe faiblement condensé ( $Q_3/Q_4 = 62/36$ ) issu de la première étape de synthèse des monolithes siliciques en milieu acide (sans traitement à l'ammoniaque) pour effectuer la transformation en MCM-41 dont la formation est très rapide. Il fallait donc un monolithe de départ avec une grande vitesse de dissolution de la silice. Dans le cas de la LTA, la transformation se fait à partir d'un monolithe de silice plus condensé ( $Q_3/Q_4 = 24/76$ ) ayant subi un traitement à l'ammoniaque à 40°C pendant 24 h et calciné, pour ralentir la vitesse de dissolution de la silice et l'adapter à la vitesse de cristallisation de la LTA qui est plus lente que celle du MCM-41.

Le principe général de transformation des monolithes en LTA consiste à préparer une solution contenant de l'eau, de la soude, de l'aluminate de sodium et un « *seeding-gel* », et d'imprégner le monolithe silicique avec cette solution. Le monolithe imprégné, mis dans un autoclave, est alors porté à différentes températures pour effectuer la cristallisation.

#### 4.1.2 Synthèse du « *seeding-gel* »

Un « *seeding-gel* » pour favoriser la cristallisation des zéolithes a d'abord été synthétisé :

*0,460 g de soude sont dissous dans 47,460 g d'eau distillée, puis, 3,900 g de tetrapropylammonium hydroxyde (TPAOH 20% en masse, Aldrich) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 10 min à température ambiante. Ensuite, le barreau aimanté est enlevé, et le mélange est mis à agiter vigoureusement à 1000 tours/min à l'aide d'un agitateur mécanique à hélices. 5,300 g de silice (Aerosil 200, Degussa) préalablement séchés une nuit à 100°C sont ajoutés progressivement, et la solution est laissée sous agitation pendant 1 heure. Le mélange est ensuite versé dans un autoclave de 250 mL, puis mis à vieillir à 100°C pendant 16 h. Le gel obtenu est ensuite récupéré, et conservé à 4°C.*

### 4.1.3 Transformation des monolithes de silice en monolithes LTA

Dans un premier temps, nous avons reproduit les monolithes de LTA micro/macroporeux déjà synthétisés au laboratoire, présentant une agrégation de cristaux microniques dans le squelette.

*Une solution est préparée en dissolvant 0,037 g de soude et 1,389 g d'aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ , Carlo Erba) dans 3,828 g d'eau distillée. 0,251 g de « seeding gel » préparé précédemment sont ensuite ajoutés, et la solution est agitée jusqu'à dissolution complète du gel. Un monolithe de silice (5 cm, 400 mg) est placé dans le fond d'un autoclave plat, et est imprégné avec la solution préparée. L'autoclave est ensuite fermé et mis à l'étuve à 100°C pendant 18 h. Le monolithe est ensuite récupéré, puis mis dans un bain d'eau à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 minutes, jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 5 lavages sont nécessaires), le monolithe est ensuite séché à 80°C, puis calciné à 550°C pendant 8 h sous air. La synthèse présente les rapports molaires suivants : 1  $\text{SiO}_2$ / 0,14  $\text{NaOH}$ / 2,54  $\text{NaAlO}_2$ / 32  $\text{H}_2\text{O}$ / 0.004 TPAOH Ce monolithe sera appelé M0 et sera notre matériau de référence.*

Plusieurs précautions sont à prendre afin de bien réussir la transformation pseudomorphique des monolithes. Pour conserver la longueur totale du monolithe, il est nécessaire d'avoir un autoclave fond plat. En effet, lors de la transformation pseudomorphique, le matériau passe par une étape de faible condensation entre la dissolution et la recristallisation, et si le fond de l'autoclave est incurvé, le monolithe va se casser. C'est pour cela que les transformations pseudomorphiques des monolithes ont été faites sans chemises en téflon dans les autoclaves qui ont généralement un fond incurvé. Deuxièmement, il est nécessaire de bien imprégner la solution sur le monolithe avec une pipette. Le liquide va s'adsorber sur le monolithe, puis une petite quantité va être rejetée et former une flaque autour du monolithe. Enfin, après le traitement thermique, le monolithe reste fragile tant qu'il n'a pas été lavé, séché et calciné. Il faut donc prendre soin de ne pas le casser lorsqu'on le manipule lors de ces différents traitements.

### 4.1.4 Caractérisations des monolithes LTA

Afin de caractériser les monolithes LTA, trois techniques principales ont été utilisées. La diffraction des rayons X pour identifier la phase cristalline, la microscopie électronique à balayage pour observer la structure interne des monolithes (macroporosité, squelette), la taille

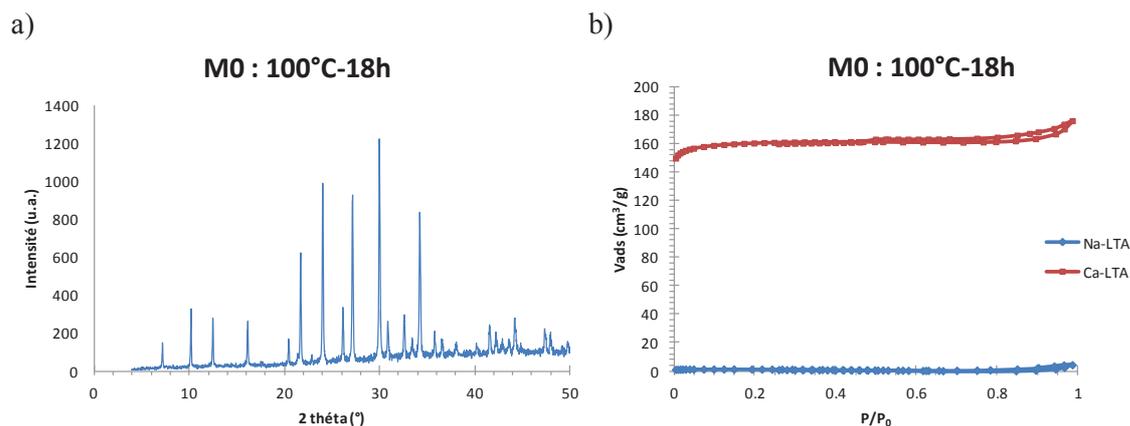
et la forme des cristaux, la distribution de taille des cristaux et la volumétrie d'adsorption-désorption d'azote à 77K des formes sodium et calcium des monolithes LTA. Les isothermes des monolithes Na-LTA vont nous donner des informations sur la mésoporosité des monolithes, car l'azote ne pénètre pas dans la microporosité des Na-LTA. Les isothermes des Ca-LTA vont nous donner le volume total (micro et mésoporeux) des monolithes, et par différence, les volumes microporeux des monolithes seront obtenus. En effet il a été montré pour les zéolithes micro-/mésoporeuses que les isothermes d'adsorption étaient une combinaison linéaire pondérée de chaque constituant micro- et mesoporeux<sup>86, 127</sup>. Le taux de transformation massique en LTA pourra alors être calculé en comparant les volumes microporeux des monolithes LTA avec le volume microporeux théorique de la LTA (0,26 mL/g).

Le protocole d'échange au calcium est le suivant :

*Une solution de chlorure de calcium à 0,5 mol/L est préparée en faisant dissoudre 14,701 g de CaCl<sub>2</sub> (Aldrich) dans 200 mL d'eau distillée. Dans une bouteille en téflon, 100 mg de monolithe LTA (0,5 cm de long, 0.6 cm de diamètre) et 50 mL de solution de CaCl<sub>2</sub> sont mis à agiter à 200 tours/min à 80°C pendant 1h30. L'échange cationique est effectué trois fois, le monolithe est lavé entre chaque échange et une nouvelle solution de CaCl<sub>2</sub> est utilisée entre chaque échange. Le monolithe Ca-LTA est ensuite lavé et séché une nuit à 80°C.*

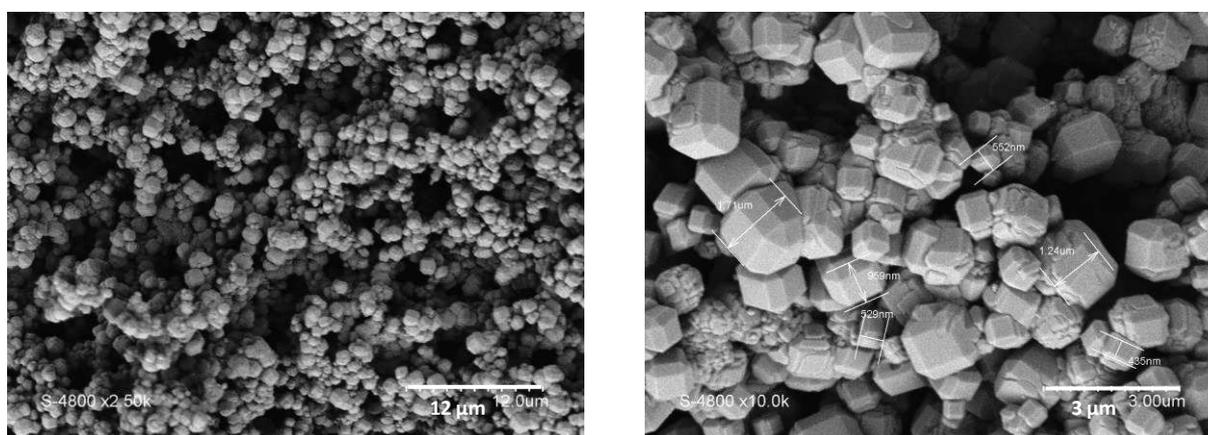
#### 4.1.5 Caractérisations du monolithe LTA de référence M0 obtenu à 100°C pendant 18 h

Sur la figure 4.2, nous pouvons voir que le diffractogramme des rayons X du monolithe Na-LTA (M0) montre bien la formation de la zéolithe LTA. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe Ca-LTA montre que la microporosité de la LTA est accessible après échange au calcium alors qu'elle ne l'est pas pour la forme Na. L'isotherme du monolithe Ca-LTA M0 est de type I, avec un volume microporeux de 0,249 mL/g donnant un taux de transformation massique en LTA de 96 %. L'isotherme du monolithe Na-LTA (M0) montre un volume mésoporeux très faible inférieur à 0,007 mL/g.



**Figure 4.2.** Diffractogramme des RX du monolithe Na-LTA (M0) (a) et isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des formes  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (b) du monolithe LTA (M0) obtenu à 100°C pendant 18 h

Les images MEB de ce monolithe LTA (M0) (figure 4.3) montrent que le squelette est composé d'une agrégation de particules cubiques aux bords tronqués, dont la taille est comprise entre 550 et 1700 nm. La macroporosité est passée de 5  $\mu\text{m}$  (monolithe silicique) à 3  $\mu\text{m}$  (monolithe LTA) due à la croissance des cristaux dans et sur le squelette. La masse du monolithe est passé de 80 mg/cm à 200 mg/cm due à l'incorporation d'aluminium dans le monolithe.



**Figure 4.3.** Images MEB du monolithe LTA (M0) transformé à 100°C pendant 18 h

Nous avons donc pu reproduire la synthèse des monolithes LTA (micro-/macroporeux) par transformation pseudomorphique des monolithes siliciques à porosité hiérarchique. Nous avons mis au point un protocole précis permettant de conserver la morphologie et la stabilité du monolithe de départ. Le résultat obtenu est un monolithe de LTA à porosité hiérarchique micro-/macroporeux dont le squelette est composé de cristaux microniques de LTA. L'objectif de la suite de ce travail est de créer de la mésoporosité dans ces monolithes LTA

par les trois voies de synthèse que nous avons présentées en introduction : la synthèse de nanocristaux de zéolithes par contrôle de nucléation et croissance des cristaux, l'utilisation de molécules organiques et l'utilisation d'empreinte carbone pour maintenir la mésoporosité de départ des monolithes siliciques pendant la transformation, et la récupérer après l'élimination du carbone par calcination.

## 4.2 Création de mésoporosité dans les monolithes de LTA

### 4.2.1 Synthèse de nanocristaux de LTA

#### 4.2.1.1. Paramètres significatifs pour la synthèse de nanocristaux de LTA dans la littérature

La synthèse de nanocristaux de LTA a été obtenue principalement dans des solutions composées d'aluminate de sodium, de silicate de sodium et de soude. Habituellement une alcalinité élevée et une grande quantité d'eau sont nécessaires pour obtenir des nanocristaux de zéolithes. Des facteurs importants ont été déterminés pour contrôler la taille et la distribution de taille des cristaux de LTA<sup>113-116</sup>. Dans une synthèse à haute alcalinité (NaOH/Si = 9, H<sub>2</sub>O/Si = 150), une basse température (température ambiante) conduit à des nanoparticules de LTA de 200 nm avec une distribution étroite de tailles de particules après 3 jours<sup>115</sup>. Une augmentation de la température (après 15 min à température ambiante) à 35, 50, 65 et 100°C accompagnée d'une diminution du temps de cristallisation à 25, 17, 10 et 4 h, respectivement<sup>116</sup>, conduit à une augmentation de la taille des particules et de l'homogénéité de taille, avec une taille non homogène à 35°C (30 à 100 nm et 200 à 300 nm), et une taille homogène de 200 à 300 nm, de 300 à 400 nm et de 4 à 3 microns à 50, 60 et 100°C, respectivement. La distribution de taille de particule plus étroite obtenue à une température supérieure à 50°C a été attribuée au mûrissement d'Ostwald où, après avoir consommé les espèces dissoutes dans une solution, les cristaux plus grands continuent à croître au détriment des cristaux plus petits et plus instables.

L'augmentation du temps de vieillissement à température ambiante (4 h) permet de diminuer la taille des particules et d'augmenter l'homogénéité de taille<sup>113</sup>. Une étape de vieillissement assure la formation d'un grand nombre de *nucléi* avant l'étape de croissance, ce qui limite ainsi la croissance du cristal. Les noyaux croissent rapidement au détriment des espèces réactives dissoutes dans la phase liquide, ce qui réduit la concentration de ces espèces réactives dans la phase liquide et arrête la croissance, sauf si des petites cristaux sont présents. Tandis que la nucléation domine dans les étapes initiales du processus de synthèse, la

croissance des cristaux se produit tout au long de la synthèse. Toutefois, la quantité de gel de dissolution, le nombre et la répartition des noyaux dans le gel, et la vitesse de croissance des cristaux déterminent la distribution finale des tailles de particules, qui à son tour dépend d'autres facteurs tels que la température et l'alcalinité. La solution idéale serait de permettre au gel amorphe de produire suffisamment de *nucléi* à basse température où la vitesse de croissance des cristaux est lente, puis d'apporter brutalement de l'énergie, à haute température ou par rayonnement micro-ondes, pour entraîner une cristallisation rapide de ces noyaux, en leur laissant peu de temps pour croître.

Bien que la vitesse de dissolution du gel soit également réduite à une température inférieure, la croissance des cristaux diminue plus rapidement avec la température que le gel de dissolution. Une température optimale de cristallisation doit donc être trouvée. Le rapport Si/Al a une grande influence sur la taille des particules et la distribution de taille des cristaux de LTA. Une augmentation de la quantité d'aluminium favorise une diminution de la taille des particules et une augmentation de la distribution de taille au détriment du rendement de la synthèse<sup>113</sup>. Cependant, l'effet d'un excès d'alumine n'est pas linéaire, car il est accompagné d'une modification de l'alcalinité due à une augmentation du rapport OH<sup>-</sup>/Si. De faibles concentrations en OH<sup>-</sup> sont responsables de la répartition non homogène des *nucléi*, tout comme un excès d'alumine. Par conséquent, une taille minimale de cristaux et une distribution de taille des particules la plus étroite seront très probablement obtenues avec une augmentation des OH<sup>-</sup>.

La teneur en eau a également une grande influence sur la taille et la distribution de taille des particules. En diminuant l'eau (et de la même manière la soude pour maintenir une alcalinité constante), une diminution de la taille des particules et une augmentation de l'homogénéité de taille seront observées<sup>113</sup>. Avec la diminution de la teneur en eau, la vitesse de nucléation augmente de façon exponentielle. Il est bien connu qu'une sursaturation plus élevée conduit à une augmentation des sites de nucléation. Un plus grand nombre de sites de nucléation signifie que moins d'espèces nutritives sont disponibles dans la solution qui peut être utilisée pour la croissance ultérieure. La croissance des cristaux a lieu en contact avec la solution. L'augmentation de la taille des cristaux suit une loi linéaire en fonction du temps. Si la taille des cristaux formés n'est pas homogène, le mûrissement d'Ostwald des particules se produit, phénomène connu pour être plus important dans les systèmes en agitation, plutôt que dans les systèmes statiques. Les énergies de surface élevées associées aux cristaux les plus petits accroissent leur solubilité selon l'équation de Kelvin et la solubilité générale des

cristaux les plus petits induit un flux de matière vers les plus grands, de sorte que les petits cristaux disparaissent progressivement<sup>113</sup>.

#### 4.2.1.2 Caractéristiques générales des monolithes LTA à porosité hiérarchique

Les paramètres cruciaux (temps et température de vieillissement, quantité d'OH<sup>-</sup>, quantité d'Al, teneur en eau, temps et température de cristallisation, agitation) ont été identifiés dans la littérature afin de contrôler la taille et la distribution de taille des particules dans la synthèse de nanocristaux de LTA. Les petits cristaux de LTA répartis de manière homogène ont été obtenus en statique, à basse température, avec un long temps de vieillissement, une alcalinité élevée, et une faible quantité d'eau. L'effet de l'aluminium est plus flou, une diminution de la taille des particules est obtenue pour de grande quantité d'Al mais avec une distribution de taille inhomogène. La température de cristallisation doit être faible (<100 ° C) pour minimiser le mûrissement d'Ostwald. Toutefois, les synthèses de zéolithes sont difficiles à rationaliser car elles sont dépendantes des sources de réactifs. Dans la synthèse de monolithe LTA présentant des nanocristaux, la source de silice étant un monolithe de silice solide poreux, le processus de nucléation et de cristallisation sera différent de ceux de la synthèse des zéolithes à partir de sources de silice solubles comme le silicate de sodium présent dans une grande quantité d'eau. De plus, en utilisant une grande quantité de NaOH et une faible quantité d'Al, il est impossible dans notre cas afin de préserver l'intégralité de la structure monolithique. Les paramètres favorables dans notre cas sont la faible quantité d'eau et la condition statique. Comme nous avons pu le montrer, un monolithe de LTA avec des microcristaux a déjà été synthétisé par transformation pseudomorphique du monolithe de silice à 100°C pendant 18 h avec les rapports molaires suivant: 1 SiO<sub>2</sub> / 0,14 NaOH / 2,54 NaAlO<sub>2</sub> / 32 H<sub>2</sub>O / 0,004 TPAOH<sup>23</sup>. Une faible quantité de NaOH et une grande quantité d'aluminium sont nécessaires pour maintenir la structure monolithique lors de la transformation en LTA. D'après les résultats de la littérature ci-dessus, pour la formation de nanocristaux LTA, une faible quantité de NaOH est défavorable pour obtenir de petits cristaux de taille homogène, tandis qu'une forte teneur en aluminium peut être favorable pour diminuer la taille des cristaux, mais pas pour une distribution de taille étroite. Nous pouvons supposer que la haute teneur en aluminium pourrait compenser l'effet du faible rapport OH<sup>-</sup>/Si. Le rapport molaire des réactifs dans toutes nos futures synthèses de monolithe LTA a été maintenu identique.

Différents monolithes de LTA ont été obtenus en contrôlant le temps de vieillissement à 40°C et ainsi que le temps et la température de cristallisation (de 70 à 100°C) (tableau 4.1).

Tous les monolithes LTA qui seront présentés présentent un diffractogramme des rayons X caractéristique de la zéolithe LTA, et sont mis en annexe 1. Les monolithes de LTA obtenus ont maintenu la forme (diamètre et longueur) des monolithes de silice initiaux, et ont conduit à des rendements impressionnants avec une augmentation de la masse des monolithes par un facteur supérieur à 2 (0,08 g/cm pour le monolithe de silice, et environ 0,20 g/cm pour les monolithes LTA) (tableau 4.1) conduisant à une diminution concomitante du volume macroporeux d'environ 2 mL/g (pour les monolithes de silice) à environ 0,9 mL/g (pour les monolithes LTA).

**Tableau 4.1.** Résumé des températures de transformation des différents monolithes LTA et rapport masse/longueur des matériaux après transformation pseudomorphique d'un monolithe de silice (0,080 g/cm)

Monolithes	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	m (g)	l (cm)	m/l (g/cm <sup>-1</sup> )
M0	100°C 18 h	/	0,171	0,8	0,214
M1	40°C 20 h	100°C 18 h	0,246	1,1	0,224
M1'	40°C 20 h	100°C 4 h	0,193	0,9	0,214
M2	40°C 20 h	80°C 24 h	0,240	1,1	0,218
M3	40°C 20 h	70°C 24 h	0,666	3,0	0,222
M3'	40°C 20 h	70°C 96 h	0,241	1,2	0,201
M3''	40°C 20 h	70°C 8 h			
M4	40°C 1 h	70°C 24 h	0,064	0,25	0,256
M5	40°C 4 h	70°C 24 h	0,176	0,8	0,220
M6	40°C 48 h	70°C 24 h	0,186	1,0	0,186
M7	40°C 48 h	70°C 48 h	0,133	0,7	0,190
M8	40°C 48 h	80°C 6 h	0,089	0,4	0,223
M9	40°C 48 h	80°C 24 h	0,181	0,85	0,213

Tous les monolithes LTA disposent d'un volume microporeux proche de celui prévu pour les zéolithes LTA classiques, autour de 0,20 à 0,25 mL/g (Tableau 4.2). La formation de nanocristaux de LTA a été suivie par des images MEB, mais aussi par mesures d'adsorption

désorption d'azote à 77K. En effet, la présence de nanocristaux (<150 nm) à l'intérieur du squelette des monolithes va générer une mésoporosité due à des espaces entre deux nanocristaux, caractérisée par l'apparition d'une hystérèse dans les isothermes d'azote due à la condensation capillaire, mais qui sera différente de celle sur les monolithes de silice. La position de l'hystérésis en  $P/P_0$  nous donnera une indication sur la taille des mésopores (diamètre de la cavité) en appliquant la méthode BdB (désorption) sur la branche d'adsorption<sup>98</sup> et donc une estimation de la taille du nanocristal en appliquant la formule selon laquelle le diamètre des pores est égal à environ 1/3 de la taille des particules. Cette formule a été établie pour le compactage de particules de taille micrométrique. En adsorption d'azote, la distribution de taille des nanocristaux est en corrélation directe avec la pente de la condensation capillaire. Une hystérèse droite verticale est caractéristique de mésopores homogènes et donc d'une distribution étroite de la taille des nanocristaux.

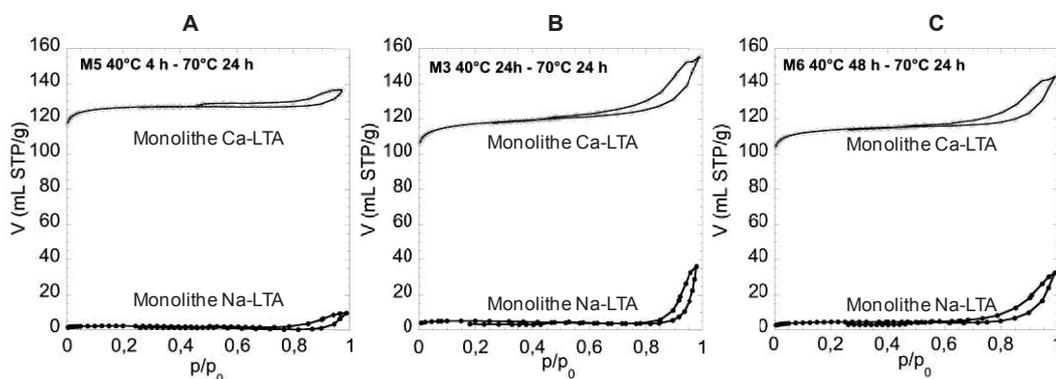
**Tableau 4.2.** Volume microporeux, volume mésoporeux et pourcentage de LTA déterminés par adsorption et désorption d'azote à 77K sur des monolithes Na-LTA ( $V_{\text{més0}}$ ) et Ca-LTA ( $V_{\text{micro}} = V_{\text{total}} - V_{\text{més0}}$ ) %LTA =  $V_{\text{micro}}/0,26$  ( $V_{\text{micro}}$  de la LTA étant théoriquement égal à 0,26 mL/g)

Monolithes	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	$V_{\text{micro}}$ (mL/g)	$V_{\text{meso}}$ (mL/g)	% LTA
M0	100°C 18 h	/	0,249	0,007	96
M1	40°C 20 h	100°C 18 h	0,197	0,027	76
M1'	40°C 20 h	100°C 4 h	0,242	0,023	93
M2	40°C 20 h	80°C 24 h	0,189	0,035	73
M3	40°C 20 h	70°C 24 h	0,187	0,056	72
M3'	40°C 20 h	70°C 96 h	0,194	0,037	75
M3''	40°C 20 h	70°C 8 h	0,180	0,037	69
M4	40°C 1 h	70°C 24 h	0,227	0,007	87
M5	40°C 4 h	70°C 24 h	0,197	0,015	76
M6	40°C 48 h	70°C 24 h	0,180	0,050	69
M7	40°C 48 h	70°C 48 h	0,205	0,053	79
M8	40°C 48 h	80°C 6 h	0,190	0,056	73
M9	40°C 48 h	80°C 24 h	0,188	0,051	72

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K permettent également de déterminer le volume mésoporeux formé entre les nanocristaux. Un volume important de

mésopores sera adapté pour une meilleure diffusion dans les matériaux. Les isothermes d'azote effectuées sur les monolithes LTA synthétisés (forme Na) ne montrent que la mésoporosité des monolithes LTA (étant donné que l'azote ne pénètre pas dans les pores de Na-LTA), tandis que les isothermes d'azote effectuées sur les monolithes LTA échangés au calcium (Ca-LTA) montrent la mésoporosité et la microporosité des matériaux. Comme il a été montré pour les poudres de zéolithe à porosité hiérarchique micro/mésoporeux<sup>86, 127</sup>, les isothermes d'azote des matériaux hiérarchiques sont une combinaison linéaire de leurs volumes microporeux et mésoporeux. Le volume microporeux des monolithes LTA peut donc être directement calculé par la différence entre le volume total des pores et le volume des mésoporeux (tableau 4.2).

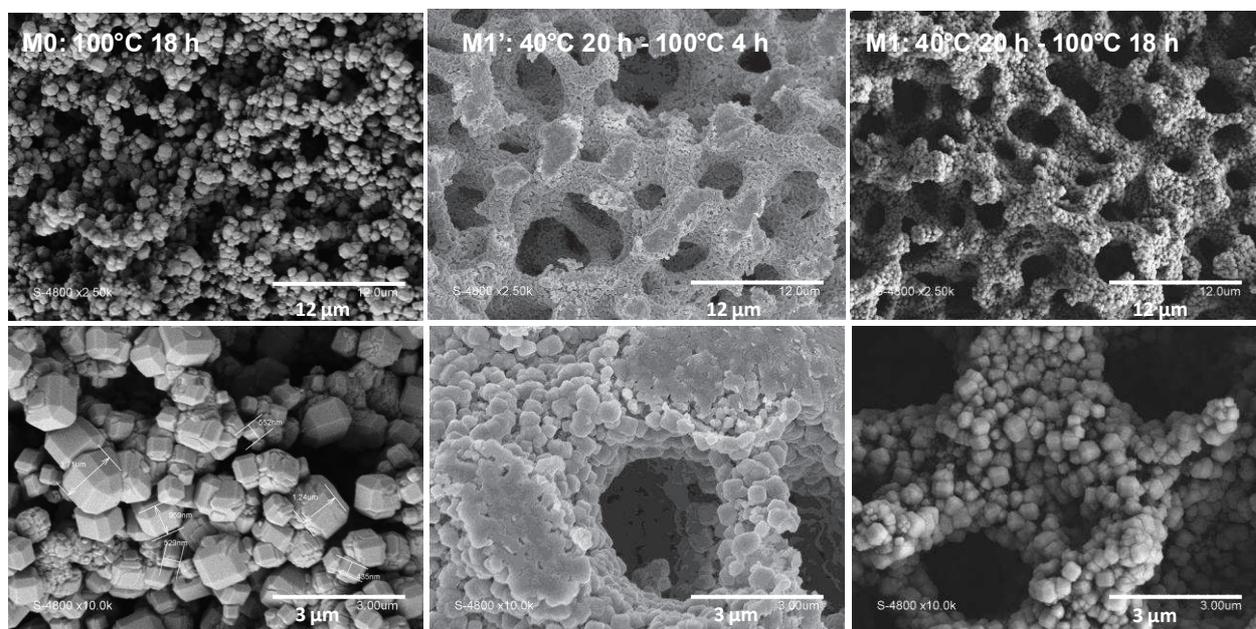
Pour tous les monolithes LTA, la condensation capillaire se produit pour une pression partielle  $P/P_0$  comprise entre 0,7 et 0,99. Trois types d'hystérèses sur les isothermes d'azote ont été identifiés pour les monolithes LTA (figure 4.9). Le Type A montre un très faible volume mésoporeux et une hystérèse horizontale caractéristique de grosses particules avec des larges pores accessibles uniquement par la microporosité de la zéolithe comme en témoigne la cavitation à  $P/P_0 = 0,47$  sur la branche de désorption. Ce genre de porosité secondaire ne permet pas d'augmenter la diffusion dans les plus petits pores du matériau<sup>45</sup>. Les isothermes type B montrent un volume mésoporeux élevé et une hystérèse verticale, caractéristique de petites nanoparticules de taille homogène. Ce genre de porosité secondaire est celle prévue pour augmenter la diffusion dans les plus petits pores du matériau<sup>45</sup>. Les isothermes de type C présentent une hystérèse coudée caractéristique de petites nanoparticules de taille hétérogène, avec un volume mésoporeux qui peut être élevé ou faible.



**Figure 4.9.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des monolithes LTA sous la forme Na et Ca (après échange). 3 types d'isothermes ont été obtenus : (A) sans mésoporosité, (B) avec une mésoporosité homogène et (C) avec une mésoporosité hétérogène

## 4.2.1.3 Influence sur la cristallisation de l'ajout d'une étape de vieillissement à 40°C

Le monolithe LTA synthétisé à une température de cristallisation de 100°C pendant 18 h, sans vieillissement, constitue un matériau de référence (monolithe LTA M0). Le squelette de ce monolithe LTA (M0) est constitué d'une agrégation de cristaux cubiques à bords tronqués bien facettés d'une taille comprise entre 550 à 1700 nm (Fig. 4.3). L'isotherme d'azote du M0 est de type A, sans mésoporosité (tableau 4.2). Il n'y a pas de nanoparticules présentes dans ce matériau. L'ajout d'une étape de vieillissement à 40°C pendant 20 h, avec une température de cristallisation de 100°C pendant 18 h (monolithe LTA M1) permet d'obtenir des cristaux cubiques à bords tronqués bien facettés, plus petits, avec une étroite distribution de taille de particules entre 500 et 750 nm (Fig. 4.10). Quelques cristaux plus petits de 150 à 250 nm peuvent être identifiés dans les images MEB.



**Figure 4.10.** Images MEB à deux grossissements des monolithes LTA M0, M1' et M1 préparés à 100°C avec et sans vieillissement

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe M1 est de type C avec un volume de mésopores très faible (tableau 4.2) et indique la présence de nanocristaux de différentes tailles, en plus des grands cristaux de 500-750 nm. Comme il a été remarqué en littérature pour la synthèse de la LTA en solution<sup>113</sup>, l'ajout d'une étape de vieillissement est très importante pour diminuer la taille des cristaux et obtenir une distribution étroite de taille de particules. L'étape de vieillissement est connue pour permettre la formation d'un plus grand nombre de *nucléi*, qui cristallisent et se développent de manière homogène, si la température de cristallisation est augmentée rapidement, avec le temps le plus court possible, pour assurer

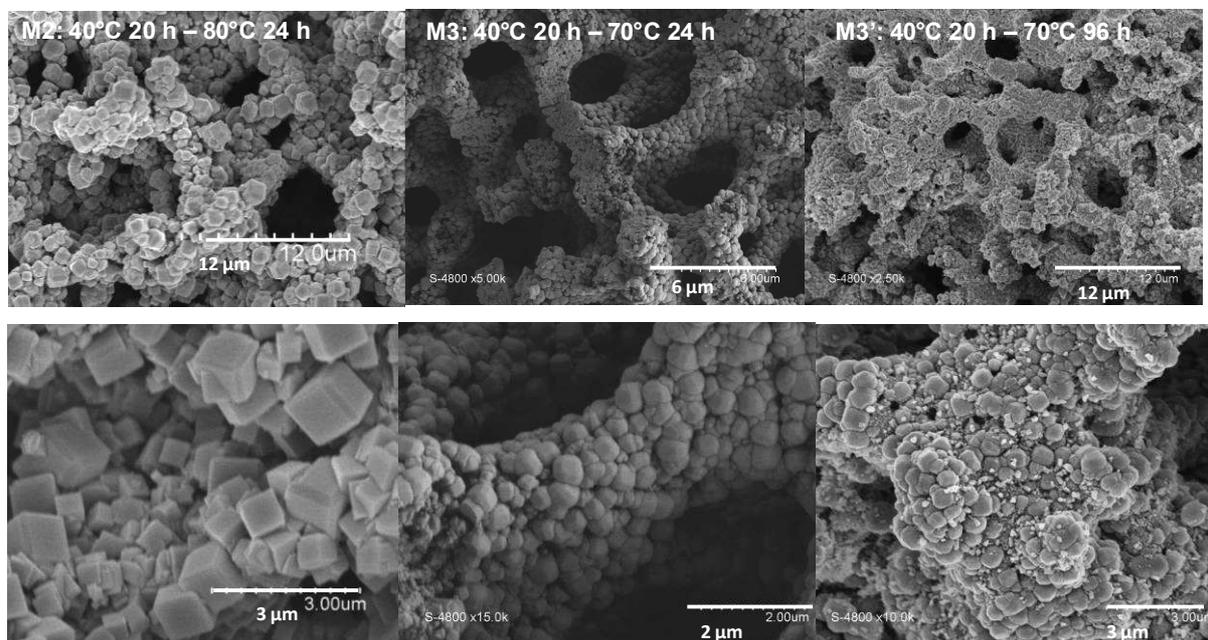
une cristallisation complète sans mûrissement d'Ostwald qui peut être induit par un temps de cristallisation trop long. Pour vérifier si le mûrissement d'Ostwald a eu lieu lors de la cristallisation à 100°C, le temps de cristallisation a été réduit à 4 h (monolithe LTA M1'). Le monolithe LTA M1' est formé d'un squelette montrant trois parties différentes: la surface de squelette est formée par une agrégation de cristaux de taille comprise entre 500 et 750 nm avec des faces cristallines peu développées, le noyau du squelette est constitué d'une phase dense (à l'échelle du MEB) avec des pores allant de 150 à 300 nm, et à la surface de la phase dense, peu de nanoparticules de 150 à 300 nm sont présentes (Fig. 4.10). Les données DRX, et l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote indiquent que l'ensemble du matériau, y compris la phase dense, est microporeuse avec un volume de micropores similaire à celui du monolithe LTA de référence M0 (tableau 4.2). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe M1' est de type C, comme le monolithe M1, avec un volume de mésopores faible et donc très peu de nanoparticules.

Afin de réduire significativement la taille des particules dans les monolithes LTA, l'étape de vieillissement a été maintenue à 40°C pendant 20 h, et la température de cristallisation a été abaissée à 80°C et 70°C pendant 24 h. Le monolithe LTA M2 synthétisé à 80°C présente des cristaux cubiques bien facettés avec une large distribution de taille allant de 300 à 1400 nm (Fig. 4.11). L'isotherme d'azote du monolithe LTA M2 est de type C similaire à celui du monolithe LTA M1, avec pas ou très peu de nanocristaux. La grande distribution de taille des cristaux dans le monolithe LTA M2 peut être attribuée à un temps de cristallisation trop long, où les petits cristaux ont été dissous pour former de plus grands par mûrissement d'Ostwald. Le maintien de la forme des cristaux observés pour les monolithes M0 et M2, avec des faces planes de bas indice apparentes, indique un niveau de sursaturation très faible à la fin de l'étape de cristallisation, une situation favorable pour induire un mûrissement d'Ostwald. Des temps de cristallisation longs (18 ou 24 h) à haute température de cristallisation (100°C ou 80°C) ne semblent donc pas adaptés pour l'obtention de petits nanocristaux.

Fait intéressant, en diminuant la température de cristallisation à 70°C (pendant 24 h de cristallisation), le monolithe LTA M3 présente une morphologie différente de squelette avec deux parties distinctes: à la surface du squelette, des cristaux ronds et de taille homogène allant de 350 à 550 nm et dans le cœur du squelette, des cristaux sphérolitiques homogènes d'environ 100 nm (Fig. 4.11). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe LTA M3 (Fig. 4.9) est de type B, présentant un volume mésoporeux élevé de 0,05 mL/g (tableau

4.2) accessible de l'extérieur, répartis dans des pores ayant une distribution étroite de taille centrée à environ 34 nm, correspondant à des vides entre des nanocristaux d'environ 100 nm (diamètre des mésopores = 1/3 de la taille des particules). Cette isotherme est en conformité avec l'observation des images MEB.

L'augmentation de la durée de cristallisation à 4 jours (monolithe LTA M3') conduit à un matériau présentant une isotherme de type B avec un volume de mésoporeux faible. La taille des cristaux à la surface du squelette a légèrement augmenté jusqu'à 550-700 nm comme les cristaux au cœur du squelette, probablement par mûrissement d'Ostwald. De plus, les images MEB révèlent la présence de minuscules cristaux sur la surface, suggérant une nucléation secondaire d'une phase additionnelle, mais pas détectée en DRX.

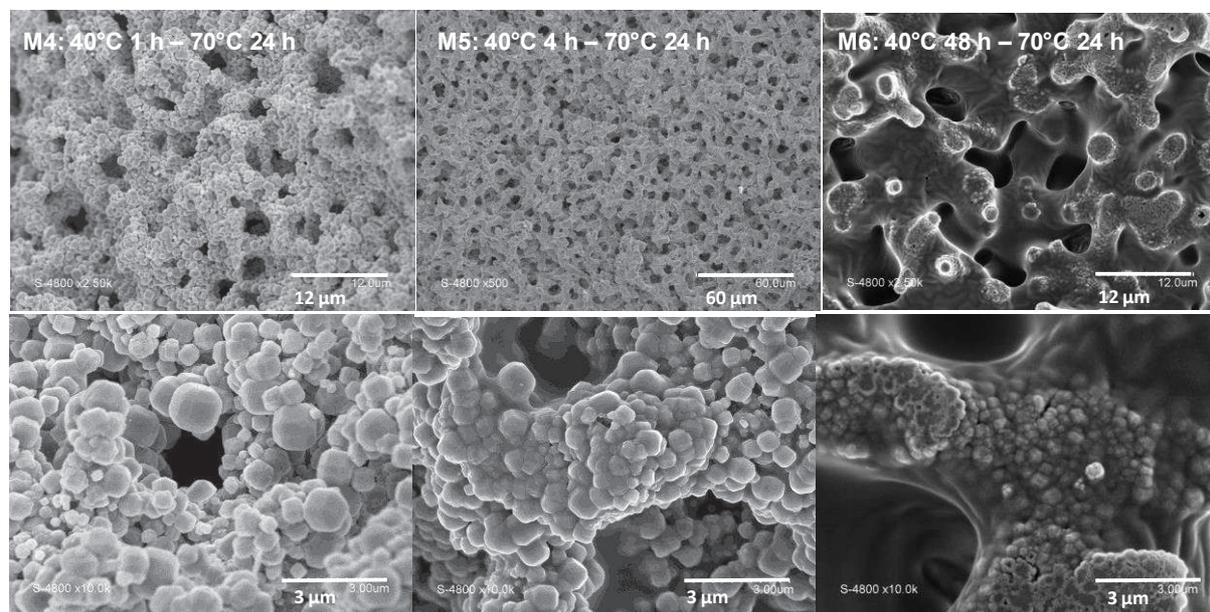


**Figure 4.11.** Images MEB à deux grossissements des monolithes LTA M2, M3 et M3' préparés avec des vieillissements à 40°C pendant 20 h et différents temps et températures de cristallisation

#### 4.2.1.4 Influence du temps de vieillissement à 40°C pour une cristallisation à 70°C pendant 24 h

Dans les travaux qui suivent, la température de cristallisation a été maintenue à 70°C pendant 24 heures pour étudier l'effet du temps de vieillissement à 40°C de 1 à 48 h. Les monolithes LTA obtenus possèdent des cristaux de morphologies très différentes (fig. 4.11 et 4.12). Un vieillissement de 1 h à 40°C donne un monolithe LTA (M4) avec de gros cristaux

cubiques à bords tronqués bien facettés (300-1300 nm), qui ont également grossi à l'intérieur des macropores du monolithe (Fig. 4.12) comme cela a pu être observé pour le monolithe de référence M0. L'isotherme d'adsorption- désorption d'azote du monolithe LTA M4 est de type A, avec très peu ou pas de nanocristaux.



**Figure 4.12.** Images MEB à deux grossissements des monolithes LTA M4, M5 et M6 préparés avec une cristallisation à 70°C pendant 24 h et à différents temps de vieillissement à 40°C

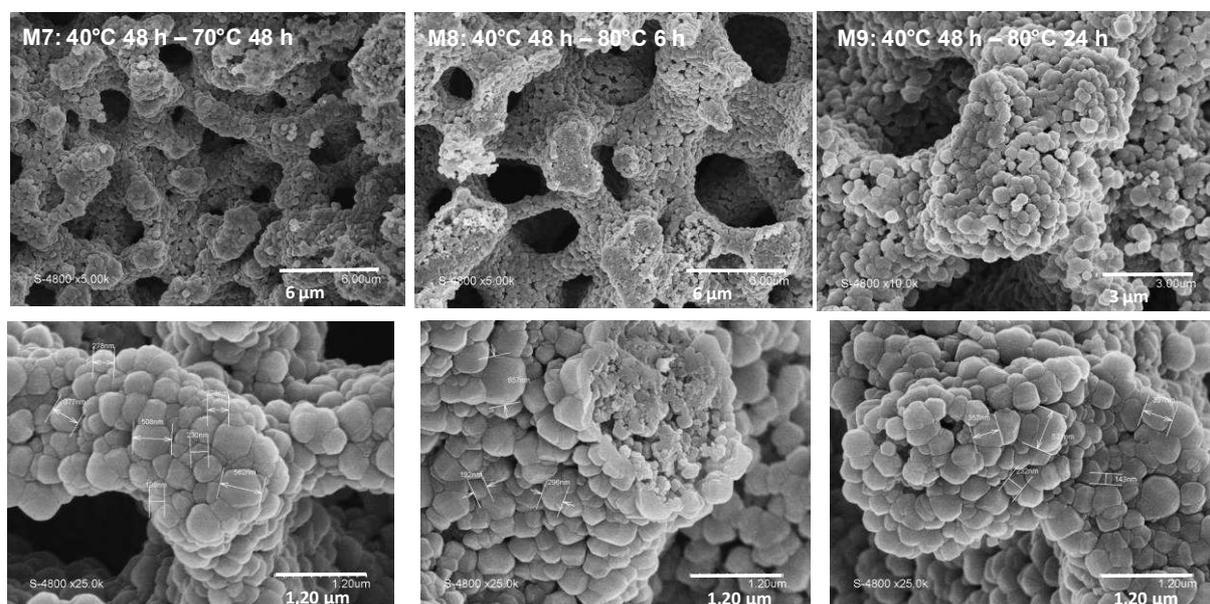
L'augmentation du temps de vieillissement à 4 h à 40°C, conduit à un monolithe LTA (M5) avec de gros cristaux cubiques à bords tronqués facettés plus homogènes en taille (440 à 870 nm) avec une mince couche de matériaux amorphes couvrant les particules de zéolithes et agissant comme un liant entre chaque cristaux de zéolithe (Fig. 4.12). Ce matériau amorphe est à peine observé par diffraction des rayons X comme il a été montré pour des synthèses en solution<sup>115</sup>. Cette présence d'une fine couche amorphe a été observée dans la synthèse de nanocristaux de LTA en solution, à température ambiante pendant 3 jours (100-300 nm par MEB et entre 200 et 600 nm mesuré par diffusion de lumière<sup>115</sup>). Cependant, la porosité de la zéolithe était accessible via cette coque comme le montre l'échange complet au  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>115</sup>. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe LTA M5 (Fig. 4.9, tableau 4.2) est de type A, avec pas ou très peu de nanocristaux.

L'augmentation du temps de vieillissement à 20 h à 40°C, conduit à un monolithe LTA (M3) avec des cristaux tronqués ronds, de taille homogène à environ 400 nm à la surface du squelette et environ 100 nm dans le cœur du squelette (fig. 4.11), comme expliqué ci-dessus. L'augmentation du temps de vieillissement à 48 h à 40°C, conduit à la formation d'un

monolithe LTA M6 avec une morphologie particulière, sans cristaux à la surface du squelette, mais une fine couche de matériau amorphe, et dans le cœur du squelette, une forme très peu définie des cristaux, de taille homogène autour de 350 à 650 nm (figure 4.12). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe M6 présente une forme du type C (fig. 4.9) avec un volume mésoporeux élevé (tableau 4.2), indiquant la présence d'espaces interparticulaires entre les nanoparticules de taille hétérogène inférieure à 200 nm.

#### 4.2.1.5 Influence du temps et de la température de cristallisation pour un vieillissement à 40°C pendant 48 h

Pour mieux comprendre la morphologie particulière du monolithe LTA M6 (vieillissement à 40°C 48 h, cristallisation 70°C 24 h), l'influence du temps et de la température de cristallisation ont été examinés. Si le temps de cristallisation est porté à 48 h, un monolithe LTA M7 est obtenu avec des cristaux ronds de 200-500 nm (Fig. 4.13). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe LTA M7 présente une forme de type C avec un volume mésoporeux élevé (tableau 4.2), révélant la présence de nanoparticules accessibles d'environ 100 nm avec des tailles hétérogènes.



**Figure 4.13.** Images MEB à deux grossissements des monolithes LTA M7, M8 et M9 préparés avec un vieillissement à 40°C pendant 48 h et à différents temps et températures de cristallisation

Une augmentation de la température de cristallisation à 80°C pendant 6 h a conduit à un monolithe LTA M8 comportant un squelette avec deux parties distinctes: à la surface du squelette, des cristaux tronqués ronds et homogènes de taille comprise entre 200 et 600 nm et dans le cœur du squelette, des cristaux ronds homogènes allant de 100 à 150 nm (Fig. 4.13),

très semblable au monolithe LTA M3 (vieillissement à 40°C 24 h, cristallisation à 70°C 24 h). L'isotherme d'adsorption-désorption du monolithe LTA M8 est de type B, très similaire à celui du monolithe LTA M3, révélant des mésopores homogènes de 34 nm correspondant à un espace entre des nanocristaux d'environ 100 nm conformément aux images MEB, et avec un volume mésoporeux élevé de 0,05 mL/g (tableau 4.2). Un temps plus long de cristallisation (24 h) à 80°C conduit au monolithe LTA M9, très similaire au monolithe LTA M7 (vieillissement à 40°C 48 h, et à cristallisation 70°C 48 h) (Fig. 4.13). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe M9 est très similaire à celui du monolithe LTA M7 avec une forme de type C, qui montre un volume mésoporeux élevé et la présence de nanoparticules accessibles, d'environ 100 nm avec une taille hétérogène résultant certainement d'un mûrissement d'Ostwald des cristaux de 100 nm précédemment présents dans le noyau du squelette du monolithe LTA M8 (vieillissement à 40°C 48 h, et cristallisation 80°C 6 h).

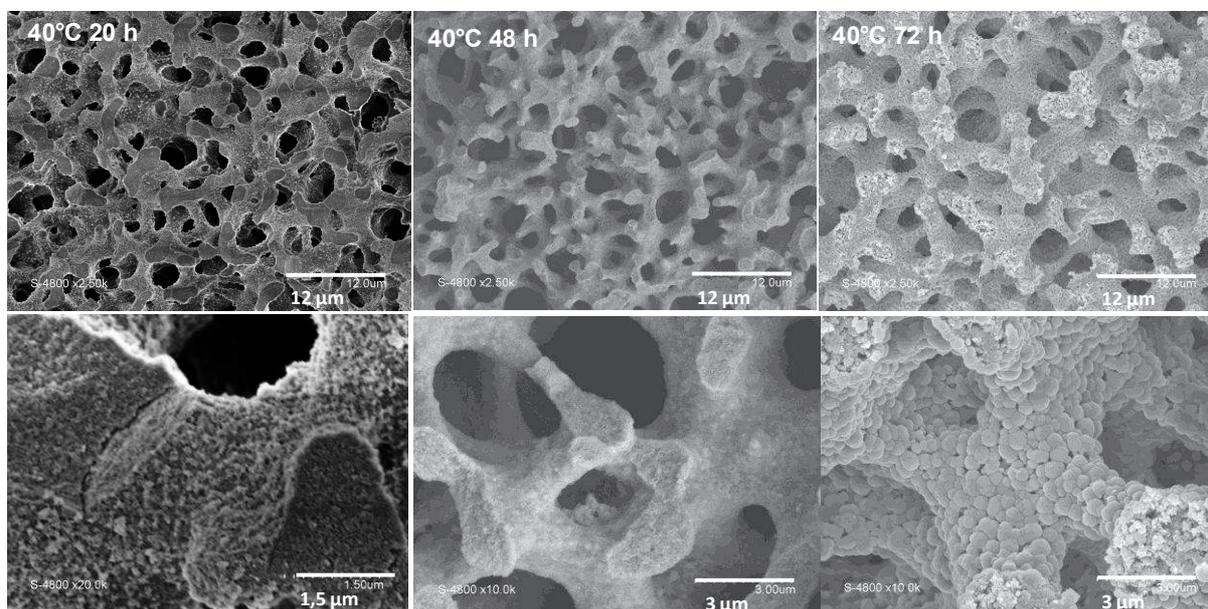
### 4.2.1.6 Mécanisme de formation des monolithes LTA

D'après les observations précédentes, les monolithes avec une morphologie optimale: des nanocristaux d'environ 100 nm entièrement accessibles dans le noyau du squelette et des cristaux d'environ 400 nm à la surface du squelette ont été obtenus soit après un vieillissement à 40°C pendant 24 h et une cristallisation à 70°C pendant 24 heures, soit après un vieillissement à 40°C pendant 48 heures et une cristallisation à 80°C pendant 6 h.

Pour comprendre le mécanisme de formation de ces monolithes LTA contenant des nanocristaux dans le cœur de leur squelette, l'évolution dans le temps des caractéristiques texturales et structurales des monolithes au cours du processus de vieillissement à 40°C a été suivie. Les monolithes ont été caractérisés après un vieillissement pendant 24, 48 et 72 h (Fig. 4.14 et 4.15).

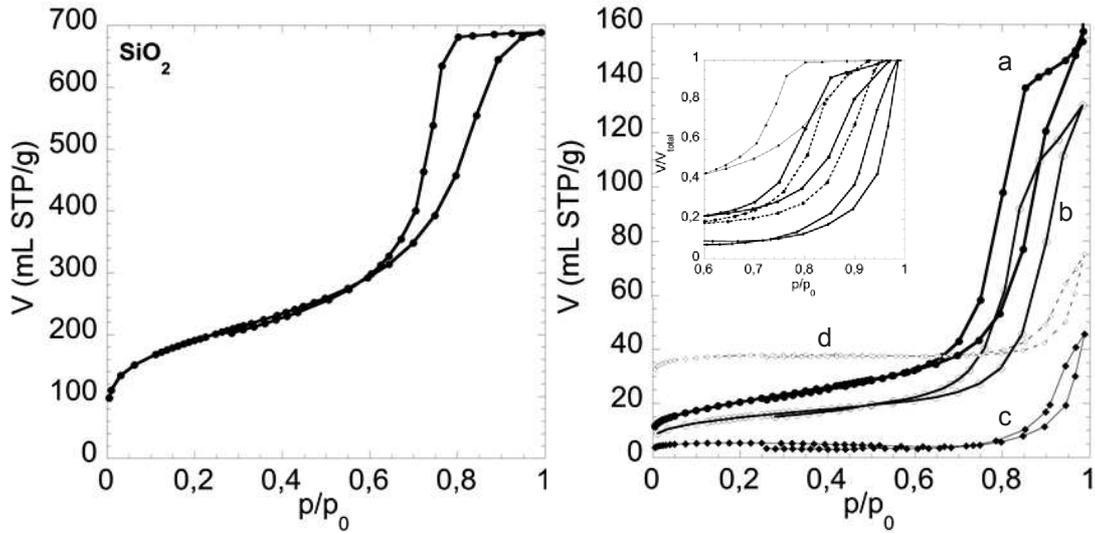
**Tableau 4.3.** Surface spécifique, volume mésoporeux, diamètre des pores et taille de particules des monolithes siliciques et aluminosilicates amorphes -  $d_{\text{part}} = 6/\rho S_{\text{ext}}$  ( $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{LTA}} = 2,83 \text{ g/cm}^3$ )

Monolithes	V (mL/g)	S (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>BdB</sub> (nm)	d <sub>part</sub> (nm)	D <sub>BdB</sub> /d <sub>part</sub>
Silice	1.05	700	13	4	3,2
40°C 24 h	0.23	91	16	23	0,70
40°C 48 h	0.18	64	19	33	0,57
40°C 72 h	0.07	23	32	93	0,34



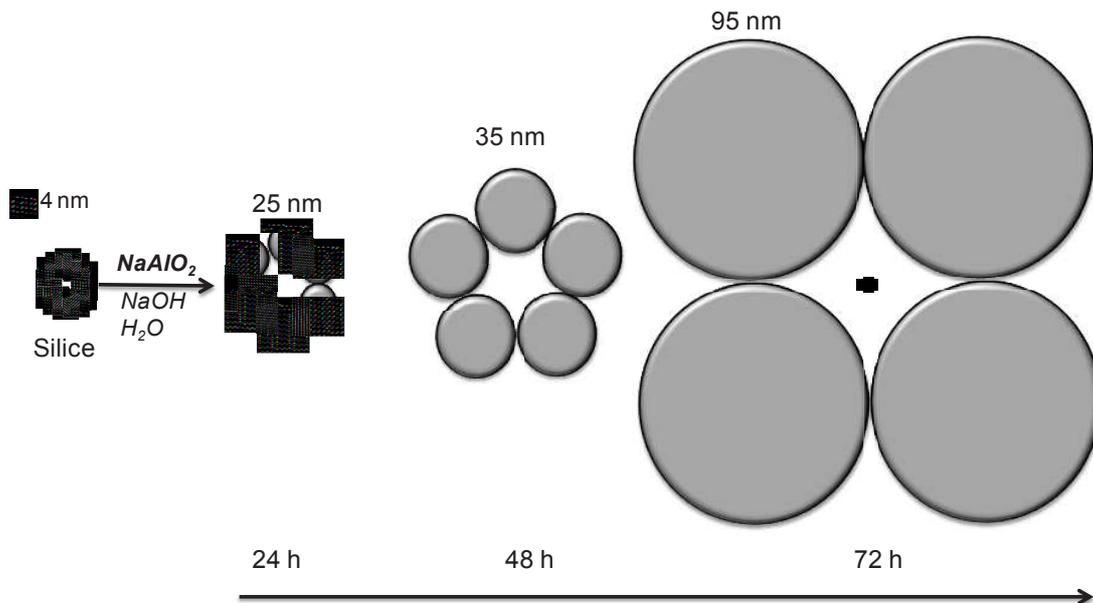
**Figure 4.14.** Images MEB à deux grossissements des monolithes obtenus à 40°C à différents temps de 20, 48 et 72 h

Les monolithes de silice sont d'abord transformés en monolithes silice/alumine amorphes présentant avec l'augmentation du temps de vieillissement, une diminution progressive de surface et de volume mésoporeux, et une augmentation du diamètre des mésopores (Fig. 4.15, tableau 4.3). Ceci est dû à l'augmentation de la taille des nanoparticules (calculée à partir de la surface, tableau 4.3) qui construit la mésoporosité du squelette par incorporation d'aluminium dans les nanoparticules de silice.



**Figure 4.15.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K du monolithe de silice (à gauche) et des monolithes aluminosilicates (à droite) obtenus après 20 h (a), 48 h (b), 72 h (c), et 72 h échangé au  $\text{Ca}^{2+}$  (d) – En encadré : Isothermes normalisé  $V/V_{\text{total}}$

Au fur et à mesure que les particules silice/alumine amorphes croissent, elles présentent des structures plus denses (comme en témoigne la diminution du rapport diamètre de pores/taille de particules, tableau 4.3) pour entraîner à la fin un compactage proche de nanoparticules d'environ 100 nm (Fig. 4.16), qui vérifie la relation comme quoi la taille des pores est égale à environ un tiers de la taille des particules (établie pour des particules microniques).



**Figure 4.16.** Représentation schématique de l'évolution dans le temps (taille et assemblage) des nanoparticules amorphes durant la transformation des monolithes de silice en monolithes aluminosilicates à 40°C

Les diffractogrammes des rayons X révèlent une structure amorphe pour tous les monolithes silice/alumine, à l'exception du matériau vieilli pendant 72 h, qui présente un mélange d'une phase amorphe et de cristaux de LTA (voir Annexe 1). Les images MEB (Fig. 4.14) montrent que tous les monolithes silice/alumine amorphes présentent une surface rugueuse, et, dans le cas du monolithe vieilli à 40°C pendant 72 h, le squelette est proche de celui du monolithe LTA avec une morphologie optimale avec des nanoparticules d'environ 100 nm au cœur et des cristaux ronds d'environ 400 nm qui ont poussé à la surface du squelette. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de cet échantillon (Fig. 4.15, tableau 4.3) montre que ce monolithe dispose d'un faible volume microporeux ( $V_{\text{micro}} = 0,06 \text{ mL/g}$ ) et un volume mésoporeux élevé ( $V_{\text{meso}} = 0,07 \text{ mL/g}$ ), avec une condensation capillaire présentant une hystérèse dont la position est proche de celle des monolithes LTA avec des caractéristiques texturales optimales (M3 et M8). Ce monolithe peut être décrit en supposant que la partie cristalline de ce matériau est associée à des cristaux sphériques, qui se sont développés à la surface de l'ossature, et que la partie amorphe est le noyau du squelette formé par une agrégation de particules silice/alumine amorphes d'environ 100 nm.

D'après toutes les observations ci-dessus nous pouvons proposer l'hypothèse que deux types de cristallisation avec des vitesses différentes se produisent lors de la transformation pseudomorphique de monolithes de silice amorphe en monolithes LTA. Un premier qui a lieu à la surface du squelette avec une grande vitesse de cristallisation, et un second dans les mésopores du cœur du squelette avec une cinétique plus lente de cristallisation. Deux gels précurseurs de nucléation sont par conséquent formés : un à la surface du squelette conduisant à la croissance de grands cristaux de 400 nm, et un gel confiné à l'intérieur du squelette conduisant à la cristallisation de petits cristaux de 100 nm. La vitesse de formation de ces deux gels doit être différente et affectée différemment par les conditions expérimentales.

Le mécanisme de formation des cristaux (figure 4.17) peut être proposé pour la synthèse des monolithe LTA. Dans le cœur du squelette, les nanoparticules homogènes de silice amorphe de 4 nm sont transformées en nanoparticules silice/alumine amorphes, qui grossissent jusqu'à environ 100 nm avec le temps ou la température et vont ensuite se fritter pour former un gel "dense" (à l'échelle des images MEB), qui servira alors à la croissance de nanoparticules de LTA de 100 nm. Une augmentation supplémentaire de la durée ou de la température conduit au frittage de ces nanoparticules plus grandes et hétérogènes. A la surface du squelette, en contact étroit avec la solution, les nanoparticules de silice amorphe se transforment d'abord en nanoparticules silice/alumine, qui, soit se développent en quelques

particules de LTA de 400 nm lorsque la température est augmentée après un temps court de vieillissement, soit se développent en un gel dense pour un temps long de vieillissement. De plus longs temps de cristallisation conduisent à la formation d'une couche de particules de LTA de 400 nm à la surface du squelette de façon indépendante à la transition de phase (particules ou gel).

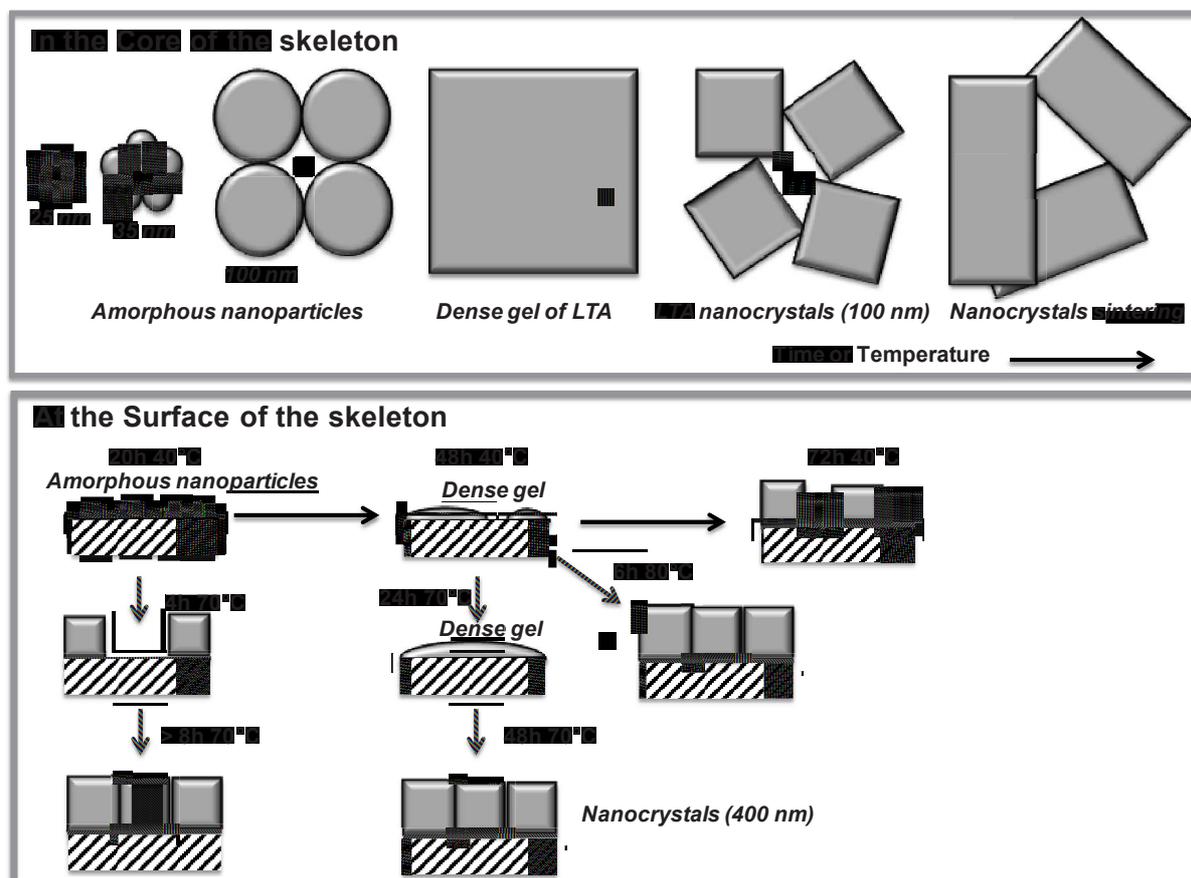


Figure 4.17. Représentation schématique du mécanisme de formation des monolithes LTA nanocristaux au cœur et en surface du squelette des monolithes

#### 4.2.1.7 Stabilité des nanocristaux de LTA

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes Ca-LTA obtenus après échange au  $\text{Ca}^{2+}$  à 80°C (3 fois 1h30) avec un grand excès de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M (pH = 4,5) montrent la micro- et la mésoporosité des monolithes LTA, en permettant à l'azote de pénétrer dans les micropores. Tous les cations de sodium ont été échangés par le calcium en suivant ce protocole classique d'échange cationique. Cependant, dans les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, la forme de l'hystérèse des monolithes Ca-LTA diffère de

celle des monolithes Na-LTA. Ceci est particulièrement visible pour les monolithes LTA avec des nanocristaux M3 et M8, où la mésoporosité est homogène pour les monolithes Na-LTA, mais hétérogène pour les monolithes Ca-LTA comme le montrent les hystérèses courbées (figure 4.9). De plus, les volumes microporeux des monolithes Ca-LTA avec des nanocristaux (environ 0,19 mL/g) sont inférieurs à ceux prévus pour les zéolithes LTA classiques (0,26 mL/g), et qui a été obtenu pour le monolithe MO de référence, composé de microcristaux de LTA (0,25 mL/g). Ce volume microporeux inférieur pour les monolithes LTA avec des nanocristaux nous amène à dire d'abord que ces monolithes LTA ont été formés par environ 70% en masse de zéolithes LTA (tableau 4.2) et environ 30% en masse d'une phase amorphe, même si elle n'est pas détectable par DRX. Mais, une autre explication pourrait être l'amorphisation de certaines parties du monolithe LTA pendant l'échange au calcium à pH 4,5, en raison de la sensibilité des nanocristaux de LTA à ce faible pH. Pour le monolithe Na-LTA M3 composé de nanocristaux, le volume poreux a également été évalué par détermination de la quantité d'eau présente par analyse thermogravimétrique sur le monolithe Na-LTA. Un volume poreux de 0,25 mL/g a été trouvé (20% en masse de H<sub>2</sub>O) conformément à ce qui était attendu pour la LTA pur. Comme cette quantité d'eau peut provenir de la micro et de la mésoporosité, une autre expérience a été réalisée avec ce monolithe Na-LTA composé de nanocristaux. La capacité d'échange cationique du monolithe Na-LTA M3 a été évaluée dans des conditions douces d'échange de cations avec une solution de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à faible concentration (2 mM, pH = 6,5) dans un petit excès (8 meq/g) pendant 4 h à 25°C. La capacité d'échange obtenue est de 5,3 meq/g comme prévu pour la LTA pur. Par conséquent, ces monolithes LTA sont en fait composés de 100% de phase LTA, et le volume microporeux inférieur trouvé pour les monolithes Ca-LTA composés de nanocristaux est dû à une amorphisation partielle des cristaux, en raison de la moins bonne stabilité à pH 4,5 des nanocristaux par rapport aux microcristaux.

#### 4.2.2 Ajout de composés organiques dans la synthèse des monolithes LTA

Le même protocole de transformation en monolithes LTA a été réalisé en utilisant des monolithes modifiés par des fonctions organiques (des monolithes greffés avec des amines ou des phenylamines, des monolithes MCM-41 contenant le cetyltriméthylammonium dans la mésoporosité) ou en ajoutant un organosilane de tensioactif lors de la synthèse. Les différents protocoles de monolithes organiques modifiés sont présentés ci-dessous.

### 4.2.2.1. Transformation de monolithes greffés amine et phénylamine

*Un monolithe de silice (10 cm, 800 mg) est mis à dégazé sous vide à 150°C pendant 4 h dans un tube schlenk afin d'enlever complètement l'eau contenue dans les pores. Le monolithe coupé en deux morceaux est ensuite mis dans un ballon avec 50 mL d'éthanol absolu et 1,030 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES, Sigma Aldrich, pour le greffage amine) et 1,188 g de N-Phenyl-3-aminopropyltriméthoxysilane (Sigma Aldrich, pour le greffage phénylamine) ce qui correspond à un gros excès de 5 greffons par nm<sup>2</sup>. Le mélange est agité avec un petit barreau pour éviter de casser les monolithes, et est porté à reflux à 80°C pendant une nuit. Les monolithes sont ensuite récupérés, lavés avec 50 mL d'éthanol et 50 mL d'acétone puis séchés une nuit à 80°C. Les monolithes sont ensuite transformés de la même façon que précédemment avec une étape de vieillissement à 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 70°C pendant 24 h (M14-NH<sub>2</sub> et M12-NH-Ph) ou à 100°C pendant 4 h (M15-NH<sub>2</sub> et M13-NH-Ph).*

### 4.2.2.2 Synthèse de monolithe MCM-41

Nous avons reproduit la synthèse des monolithes MCM-41 à simple porosité (paragraphe 3.4.1) :

*Les monolithes obtenus après l'étape de sol-gel et de séparation de phase (première étape en milieu acide) sont retirés de leur bain d'eau neutre et mis dans une solution alcaline contenant de l'eau, de la soude (Aldrich) et du CTAB (Aldrich). Dans une synthèse classique, 2 monolithes humides (2x 10 cm correspondant chacun à 0,800 g de silice séchée et calcinée) sont placés au fond d'un autoclave. Une solution aqueuse de soude est préparée en dissolvant 0,213 g de soude dans 192 g d'eau distillée. 5,831 g de CTAB sont ajoutés et le mélange est mis à agiter pendant 1 h à température ambiante. La composition finale du mélange en rapport molaire est alors : 1 Si / 0,60 CTAB / 0,2 NaOH / 400 H<sub>2</sub>O. La solution alcaline est versée dans l'autoclave contenant les monolithes, et l'autoclave est fermé et mis à 115°C pendant 6 jours. Les monolithes sont récupérés et mis dans un bain d'eau de 1 litre à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 minutes jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 3 lavages). Les monolithes sont ensuite séchés à 80°C pendant une nuit.*

## 4.2.2.3. Synthèse de la LTA monolithes avec ajout de tensioactif organosilane

*Un monolithe de silice calciné (5 cm, 400 mg) est placé au fond d'un autoclave. On dissout 0,037 g de NaOH et 1,389 g d'aluminate de sodium (NaAlO<sub>2</sub>) dans 3,828 g d'eau. On ajoute ensuite 0,251 g de « seeding-gel » et le mélange est agité jusqu'à dissolution du gel. Ensuite, une solution de tensio-actif organosilane, 3-(triméthoxysilyl)propyloctadecyldiméthylammonium chloride (ODTA) 72% en masse dans du méthanol (Aldrich) est ajoutée: 0,184 g ou 0,368 g de ODTA pour des rapports molaires ODTA / SiO<sub>2</sub> = 0,04 et 0,08, respectivement. On agite le mélange très rapidement (environ 10 secondes) pour éviter la précipitation du composé organique. Le monolithe est ensuite totalement imprégné avec la solution et l'autoclave est fermé et placé à l'étuve à 40 ° C pendant 20 h et ensuite à 100°C pendant 4 h. Le monolithe est ensuite récupéré et mis dans un bain d'eau à température ambiante. L'eau est changée toutes les 30 minutes jusqu'à atteindre un pH neutre (autour de 5 lavages). Le monolithe est ensuite séché à 80 ° C pendant 1 jour et calciné à 550 ° C pendant 8 heures sous air. Le monolithe synthétisé avec un rapport ODTA / SiO<sub>2</sub> = 0,04 sera nommé M10-ODTA et celui avec le rapport ODTA / SiO<sub>2</sub> = 0,08 sera nommé M11-ODTA.*

## 4.2.2.4. Résultats sur la synthèse avec des composés organiques

A titre de comparaison, des monolithes LTA ont également été synthétisés en présence de composés organiques. En effet, des microcristaux de LTA à porosité hiérarchique micro/mésoporeux, avec un volume mésoporeux élevé ont été obtenus dans la littérature en utilisant soit des organosilanes<sup>128</sup>, ou des organosilanes tensioactif<sup>121</sup>. L'organosilane, nommé N-Phenyl-3-aminopropyltriméthoxysilane (PHAPTMS), a été préalablement greffé sur des nanoparticules de silice fumée avant d'effectuer la synthèse de LTA avec cette nouvelle source de silice<sup>128</sup>, un organosilane de tensioactif, nommé 3-(triméthoxysilyl)propylhexadecyldiméthylammonium chloride (TPHAC), a été mélangé avec le métasilicate de sodium nanohydraté<sup>121</sup> (comme source de silice) avant d'augmenter la température et former les particules de LTA. Ces synthèses de particules LTA ont été réalisées à 100°C pendant 4 à 8 h pour l'organosilane tensioactif (ODTA) et l'organosilane (PHAMPTMS), respectivement, dans de très fortes conditions d'alcalinité (2,1 NaOH et 4,3 NaOH pour 100 H<sub>2</sub>O, respectivement, alors que dans notre synthèse nous avons 0,45 NaOH pour 100 H<sub>2</sub>O).

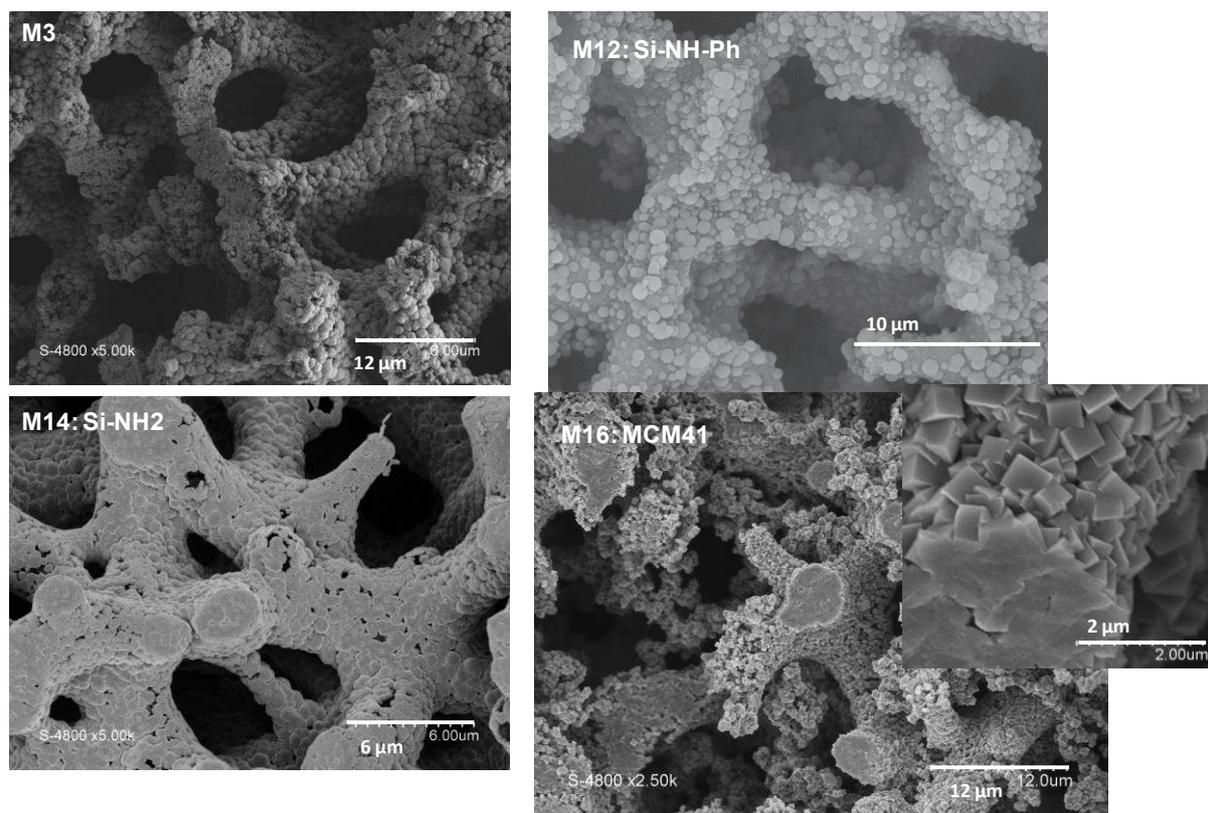
Des volumes mésoporeux de Na-LTA, à porosité hiérarchique, élevés de 0,24 et 0,42 mL/g (avec des surfaces de 96 et 155 m<sup>2</sup>/g, ce qui correspond à des nanoparticules de diamètre 22 et 14 nm, respectivement) ont été obtenus pour un rapport molaire TPHAC/Si de 0,04 et 0,08, respectivement<sup>121</sup>. Sans TPHAC, les cristaux de LTA sont dans des formes cubiques de 3-4 microns avec des arêtes tronquées. En augmentant la quantité de TPHAC, la taille des particules reste similaire mais elles sont plus arrondies. Les particules sont constituées de nanocristaux dont la taille décroît lorsque la quantité de TPHAC augmente<sup>121</sup>. Le diamètre des mésopores de ces LTA est de l'ordre de 8,8 et 10,5 nm respectivement<sup>121</sup>. Pour la synthèse des particules en utilisant la silice greffée par des fonctions phénylamine, un volume mésoporeux allant de 0,06 à 0,15 mL/g a été obtenu pour un rapport molaire PHAPTMS/Si allant de 0,06 à 0,2, avec une taille de pores comprise entre 2,5 et 4,5 nm<sup>128</sup>. Comme précédemment, les cristaux sont de forme ronde avec une surface rugueuse. La taille des cristaux est comprise entre 0,7 et 1,0 micron<sup>128</sup>.

Des composés organiques ont été utilisés lors de la transformation pseudomorphique des monolithes de silice en monolithes LTA (tableau 4.4). Le temps et la température de vieillissement ont été maintenus 20 h à 40 ° C et la cristallisation a été effectuée à 70°C pendant 24 heures ou à 100°C pendant 4 h.

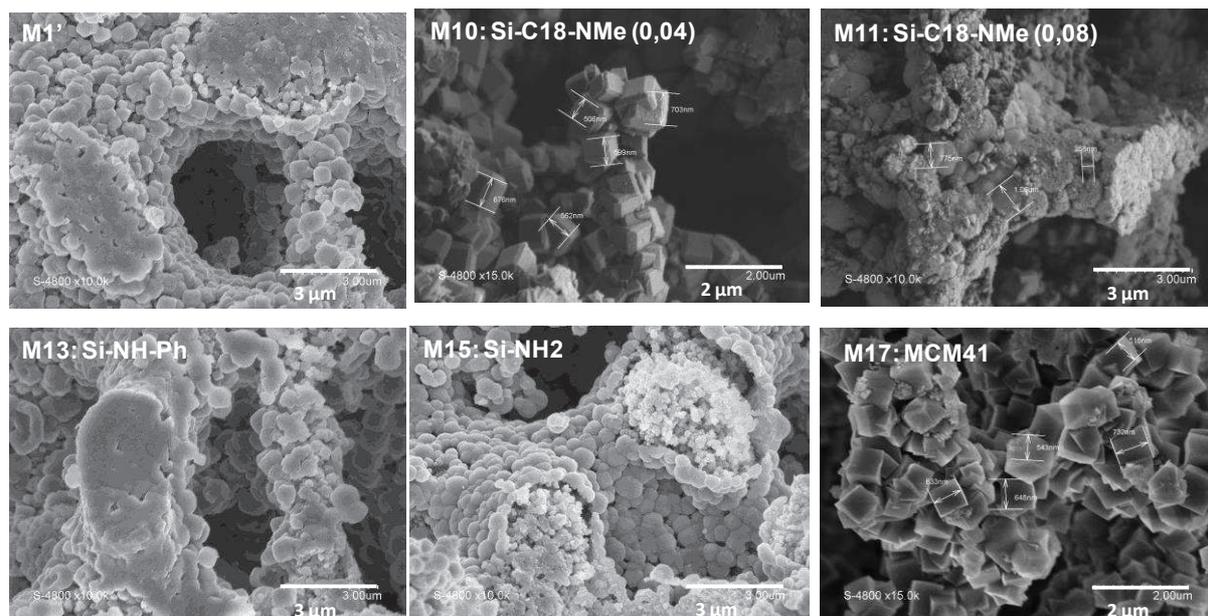
**Tableau 4.4.** Volume microporeux, volume mésoporeux et taux de transformation en LTA déterminés par volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77K sur les monolithes Na-LTA ( $V_{\text{més}})$  et les monolithes Ca-LTA ( $V_{\text{micro}} = V_{\text{total}} - V_{\text{més}}$ ) pour les monolithes LTA synthétisés avec des composés organiques avec une étape de vieillissement à 40°C pendant 20 h.

Monolithes	Organique/Si	2 <sup>ème</sup> étape	$V_{\text{micro}}$ (mL/g)	$V_{\text{més}}$ (mL/g)	% LTA
M10-ODTA	0,040	100°C 4 h	0,132	0,039	51
M11-ODTA	0,080	100°C 4 h	0,189	0,058	73
M12-NH-Ph	0,038	70°C 24 h	0,032	0,127	12
M13-NH-Ph	0,038	100°C 4 h	0,175	0,034	67
M14-NH <sub>2</sub>	0,149	70°C 24 h	0,185	0,044	71
M15-NH <sub>2</sub>	0,149	100°C 4 h	0,201	0,035	77
M16-CTAB	0,048	70°C 24 h	0,178	0	51
M17-CTAB	0,048	100°C 4 h	0,186	0	73

Le greffage de PHAPTMS (NH-Ph) sur les monolithes de silice a été effectué et une faible quantité de phényle a été greffée à la surface du monolithe (7,8% de perte de masse, et un rapport molaire NH-Ph/Si = 0,038, 0,54 NH-Ph/nm<sup>2</sup>) par rapport à la littérature (8,5 à 30% de perte de masse)<sup>128</sup>. Le monolithe greffé Ph-NH a été utilisé comme source de silice dans la synthèse de monolithe LTA à 70°C pendant 24 h et a conduit au monolithe M12 très peu transformé en LTA (comme pour le monolithe synthétisé sans organosilane à 70°C pendant 4 h) avec quelques cristaux ronds à la surface externe du squelette (fig. 4.18). L'utilisation de ces monolithes greffés par des fonctions phénylamine permet donc de ralentir le processus de cristallisation. L'augmentation de la température de cristallisation à 100°C pendant 4 heures, a donné lieu au monolithe LTA M13 (Fig. 4.19) proche du monolithe LTA M1' obtenu sans composés organiques dans les mêmes conditions (gel dense dans le noyau, particules rondes de 700 nm à la surface externe). Cependant, la quantité de LTA dans le monolithe M13 est plus faible (tableau 4.4) que dans le monolithe M1' et l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est de type A. Le gel dans le noyau du monolithe M13 est plus dense que dans celui du monolithe M1'.



**Figure 4.18.** Images MEB des monolithes LTA M3 (sans ajout d'organiques), M12 (à partir du monolithe greffé NH-Ph), M14 (à partir du monolithe greffé NH<sub>2</sub>), M16 (à partir du monolithe MCM-41) préparés avec un vieillissement à 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 70°C pendant 24 h.

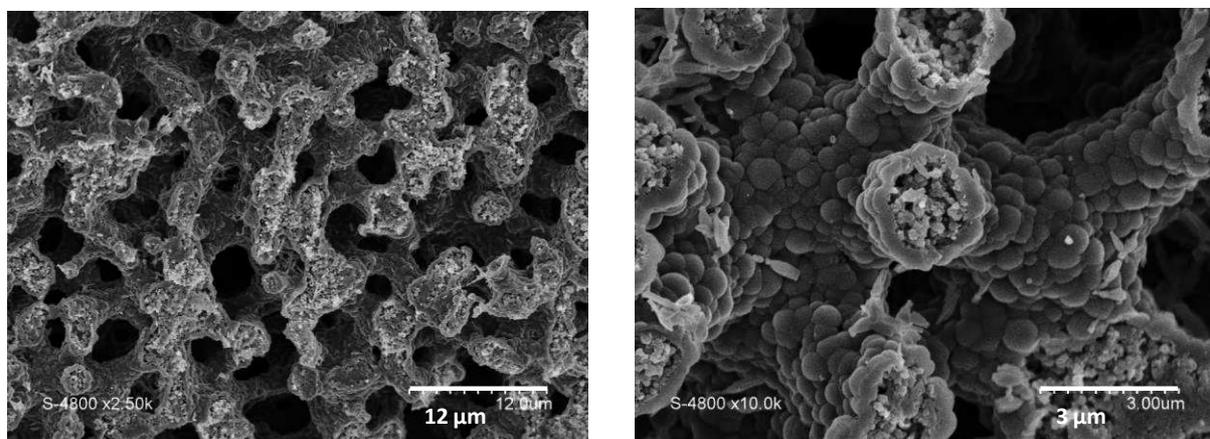


**Figure 4.19.** Images MEB des monolithes LTA M1' (sans ajout d'organiques), M10 (avec addition d'ODTA-ODTA/Si = 0,04), M11 (avec addition d'ODTA-ODTA/Si = 0,08), M13 (à partir du monolithe greffé NH-Ph), M15 (à partir du monolithe greffé NH<sub>2</sub>), M17 (à partir du monolithe MCM-41) préparés avec un vieillissement à 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 100°C pendant 4 h.

Un autre agent de greffage, l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), a été utilisé en comparaison, pour augmenter la quantité de silanes greffée sur les monolithes de silice, car ce greffon est connu pour se greffer plus facilement grâce à ses propriétés d'autocatalyse. Une grande quantité d'aminosilane a été greffée sur le monolithe de silice (12,6% de perte de masse, correspondant à un rapport molaire NH<sub>2</sub>/Si = 0,149 et 2,15 NH<sub>2</sub>/nm<sup>2</sup>) et ce monolithe greffé par des amines a été utilisé lors de la transformation pseudomorphique en monolithe LTA. Le monolithe LTA obtenu à 70°C pendant 24 h (M14) montre un squelette formé par un gel dense (Fig. 4.18) avec des cristaux ronds proéminents de 700 nm à la surface. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est de type C avec un volume mésoporeux de 0,044 mL/g (tableau 4.4). Le monolithe semble être un intermédiaire de synthèse du monolithe M3 obtenu dans les mêmes conditions sans ajout d'organique. Les fonctions amine greffées semblent ralentir le processus de cristallisation de la LTA mais avec un effet moins marqué que pour les groupements phénylamine. L'augmentation de la température de cristallisation, à 100°C pendant 4 h, donne lieu un monolithe LTA M15 (Fig. 4.19) avec des cristaux ronds de 400 nm à la surface externe du squelette et des nanoparticules de 150 nm au cœur du squelette, comme pour le monolithe LTA M3 obtenu à 70°C pendant 24 h sans ajout d'organique. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe LTA M15 est de type C, et révèle une plus grande distribution de taille de nanoparticules dans le cœur par rapport au monolithe

LTA M3. Une agglomération entre les nanoparticules semble avoir eu lieu. Le volume mésoporeux est de 0,035 mL/g. Il est difficile de déterminer si les groupements amine ralentissent la cristallisation de la LTA à 100°C, étant donné que le monolithe LTA M1' obtenu à 100 ° C pendant 4 h sans ajout d'organique présente un gel dense au cœur avec peu de nanoparticules et des cristaux arrondis de 500 nm sur la surface, qui, comme dans notre mécanisme proposé, est caractéristique d'une structure de formation antérieure aux nanoparticules. Cependant, cela pourrait être aussi, en tenant compte du fait que les organosilanes ralentissent la cristallisation, que le monolithe LTA M1' n'est pas un gel intermédiaire dense, mais un monolithe issu du frittage des nanoparticules. Par conséquent, un temps de cristallisation à 100°C inférieure à 4 h devrait donner la forme optimale de 100 nm de nanoparticules dans le cœur et 400 nm en surface.

Fait intéressant, un long temps de cristallisation à 70°C pendant 3 jours avec un monolithe de silice greffé par des fonctions amine donne un monolithe avec une morphologie similaire (Fig. 4.20), mais avec des aiguilles qui se sont développées dans la macroporosité, mais sans transformation en cristaux plus grands que pour la synthèse sans organique. Les greffons aminosilane stabilisent donc les nanoparticules même à haute température ou pendant un long temps de synthèse. Il est à remarquer que les cristaux en surface ont fritté.



**Figure 4.20.** Images MEB d'un monolithe LTA préparé à partir d'un monolithe de silice greffé par des fonctions amine, avec un vieillissement de 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 70°C pendant 72 h

La synthèse des monolithes LTA a également été réalisée en présence d'un surfactant organosilane nommé *3-(triméthoxysilyl)propyloctadecyldimethylammonium chloride* (ODTA) avec des rapports molaires ODTA/Si de 0,04 (M10) et 0,08 (M11) avec un vieillissement à 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 100°C pendant 4 h (Fig. 4.19). La plus petite

quantité d'ODTA donne lieu à une transformation incomplète en LTA (51% en masse) (tableau 4.4) et quelques cristaux cubiques avec des bords tronqués de 500 à 700 nm sur la surface externe. Cependant, la partie principale de ce monolithe est similaire au monolithe LTA M11 obtenu avec une quantité plus grande d'ODTA, où le squelette est formé principalement par une agrégation de cristaux ronds de 500 à 700 nm (Fig. 4.19). Il semble que cet agent surfactant organosilane accélère la croissance des cristaux de LTA. Pour faire la distinction entre le rôle de l'organosilane et le rôle de l'agent tensioactif, un monolithe LTA (M17) a été préparé à partir d'un monolithe MCM-41 contenant des tensioactifs hexadécyltriméthylammonium dans la porosité avec un rapport CTMA/Si = 0,048 (39% de perte de masse en ATG) (Fig. 4.19). Le squelette de ce monolithe M17 est formé par une agrégation de cristaux cubiques bien définis de 500 à 700 nm, sans mésoporosité. Les tensioactifs ammoniums quaternaires permettent et accélèrent la formation de gros cristaux cubiques de 500-700 nm dans le squelette entier (au cœur et sur la surface). Une température inférieure de cristallisation (70°C pendant 24 h) donne lieu au monolithe LTA M16 avec un gel dense dans le noyau et des cristaux cubiques de 500 nm bien définis sur la surface (Fig. 4.19). Cela montre que la formation de l'ensemble du squelette en cristaux de forme cubique passe aussi par un gel dense. Les tensioactifs ammoniums quaternaires induisent un mécanisme totalement différent de cristallisation en comparaison des synthèses sans ajout d'organiques ou avec des organosilanes. L'ammonium quaternaire favorise une croissance homogène de cristaux de tailles similaires (500-700 nm) et empêche le mécanisme cœur-couronne. Dans le cas de l'ODTA, le surfactant organosilane, la partie d'ammonium quaternaire est donc responsable des cristaux homogènes de 500 à 700 nm dans l'ensemble du squelette, et la partie organosilane induit la mésoporosité dans les matériaux en stabilisant les nanocristaux de LTA d'environ 88 nm à l'intérieur des grands cristaux de 500-700 nm. Un volume mésoporeux de 0,058 mL/g pour le monolithe LTA synthétisé avec l'ODTA (M11, ODTA/Si = 0,08) (tableau 4.4), ce qui est le plus grand volume mésoporeux obtenu lors de la synthèse des monolithes LTA avec ajout de composé organique. Ce volume mésoporeux est comparable au volume mésoporeux optimal des monolithes LTA synthétisé sans ajout d'organique (0,056 mL/g) M3 et M8 (ces deux ayant exactement les mêmes isothermes avec un volume microporeux légèrement supérieur pour le M8). Toutefois, ce volume mésoporeux est 10 fois inférieur à celui atteint pour des poudres LTA préparées en solution avec un agent organosilane tensioactif (0,42 mL/g)<sup>121</sup>.

De plus, la forme de l'hystérèse de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe Na-LTA-ODTA M11 (Fig. 4.21) montre que la distribution de taille des mésopores

est beaucoup plus large que celle des monolithes LTA synthétisés sans organique (M3 et M8) (les isothermes des monolithes Ca-LTA ne sont pas considérées en raison de l'amorphisation pendant l'échange cationique en milieu acide). L'hystérèse du monolithe Na-LTA-ODTA M11 montre une condensation capillaire en deux étapes, ce qui indique que soit les particules de LTA de 700 nm sont sous une forme de cœur-couronne avec des pores d'environ 30 nm sur la couronne et d'environ 15 nm au cœur (Fig. 4.21) ou que le squelette est composé de particules de LTA de 700 nm avec des mésopores de 30 et 15 nm.

La plus grande homogénéité des mésopores obtenue avec des monolithes LTA sans ajout de composés organiques (pour un volume de mésopores équivalent) démontre qu'il n'y a pas besoin de matières organiques dans la synthèse de monolithe LTA avec des nanocristaux autosupportés, appropriés pour une haute accessibilité aux sites actifs de la zéolithe.

#### 4.2.3 Transformation par « *hard-templating* »

Le but de cette partie est de mettre au point une synthèse permettant de conserver la mésoporosité de départ du monolithe silicique servant à la transformation pseudomorphique en LTA. L'idée est de remplir la mésoporosité des monolithes de silice, effectuer la transformation en zéolithe, puis récupérer la mésoporosité de départ en enlevant le carbone présent dans les mésopores par calcination. Ce type de synthèse a déjà été effectué pour la création de mésoporosité dans des zéolithes (TS-1 et ZSM-5)<sup>129, 130</sup>.

Des monolithes de carbone ont déjà été obtenus en littérature par réplique inverse d'un monolithe de silice<sup>61</sup>. Le principe est d'imprégner un monolithe de silice par une solution de précurseur de carbone (saccharose) qui subit ensuite un traitement hydrothermal. Le saccharose se déshydrate pour donner de l'hydroxyméthylfurfural (HMF), qui se polymérise pour produire des monolithes mixtes silice/polymères hydrophiles. La silice est ensuite éliminée par un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) et le monolithe polymère polyfurannique est transformé en monolithe de carbone par pyrolyse à 950°C sous azote. La pyrolyse peut être faite avant le traitement HF, ce qui permet de mieux stabiliser le matériau avant le retrait de la silice.

En se basant sur ce savoir nous avons rempli entièrement la mésoporosité de nos monolithes de silice de départ par des polymères furaniques ou du carbone (après pyrolyse). Notre but est alors de transformer ces monolithes mixtes silice/polymère ou silice/carbone en monolithe LTA, et de récupérer la mésoporosité de départ en éliminant le carbone par calcination.

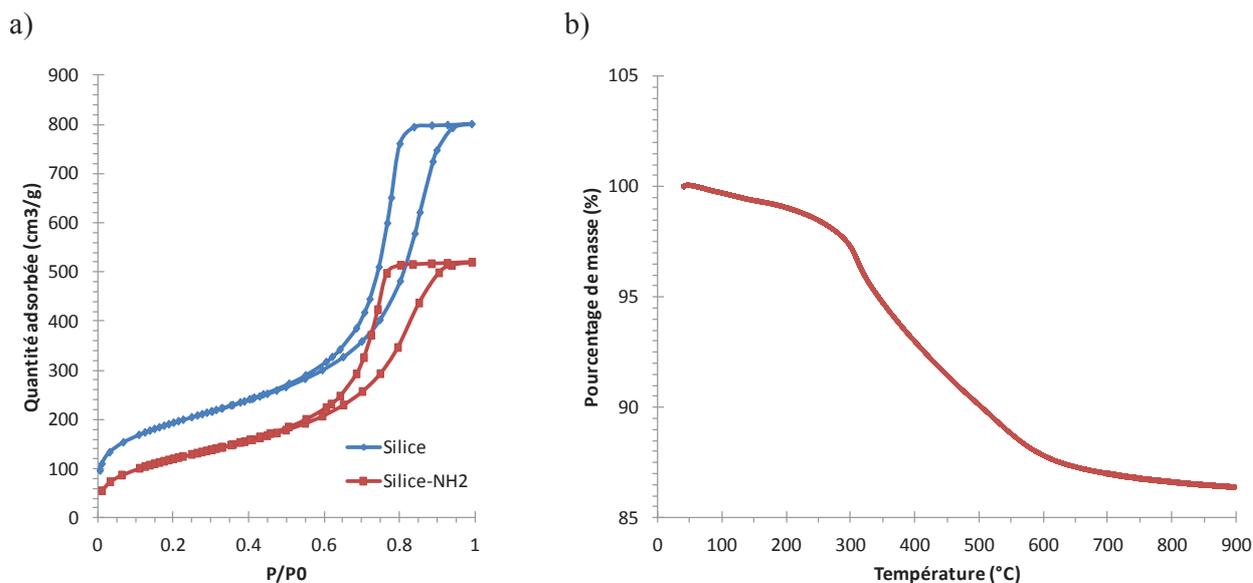
### 4.2.3.1 Imprégnation des monolithes de silice

En premier lieu, il est nécessaire d'après la littérature<sup>131</sup> de greffer la silice par des fonctions amines. En effet, une imprégnation du sucrose sur de la silice non fonctionnalisée n'est pas homogène. Lors de l'imprégnation à une température de 180°C (et une pression d'environ 10 bar), le pH de la solution obtenue est de 3. A ce pH, les précurseurs de carbone sont chargés négativement, ainsi que la silice non greffée créant une répulsion électrostatique. Le point isoélectrique de la silice est d'environ 2, et celui de la silice greffée avec une fonction amine est de 5 environ. Et les espèces polymériques chargés négativement sont alors attirées par la silice greffée et imprègnent de manière plus homogène l'ensemble de la mésoporosité du squelette silicique<sup>131</sup>).

Le greffage préalable des monolithes de silice par des fonctions amines a été effectué de la manière suivante :

*Un monolithe de silice (10 cm, 800 mg) est mis à dégazer sous vide à 150°C pendant 4 h dans un tube schlenk afin d'enlever complètement l'eau contenue dans les pores. Le monolithe coupé en deux morceaux est ensuite mis dans un ballon avec 50 mL d'éthanol absolu et 1,030 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES, Sigma Aldrich) ce qui correspond à un excès de 5 greffons par nm<sup>2</sup>. Le mélange est agité avec un petit barreau pour éviter de casser les monolithes, et est porté à reflux à 80°C pendant une nuit. Les monolithes sont ensuite récupérés, lavés avec 50 mL d'éthanol et 50 mL d'acétone puis mis à séché une nuit à 80°C.*

Ces monolithes greffés amino sont ensuite caractérisés par volumétrie d'azote à 77 K, et par analyse thermogravimétrique afin d'évaluer la quantité de molécules greffées.



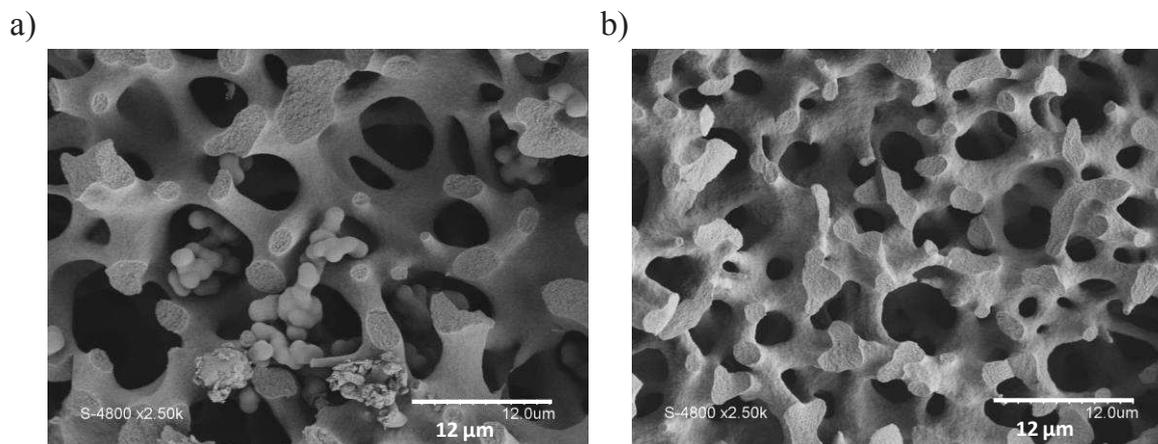
**Figure 4.21.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K du monolithe de silice avant et après greffage par des aminopropylsilanes (a) et analyse thermogravimétrique (b) des monolithes silicieux greffés par des fonctions aminopropyles

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (figure 4.21 a) montrent que nous avons une perte de surface spécifique et de volume poreux de 700 à 450 m<sup>2</sup>/g et de 1,23 à 0,80 mL/g, respectivement. Il y a également une diminution du diamètre des mésopores de 13,3 à 12,6 nm, Ceci est dû à la présence des molécules greffées en surface de la silice. L'analyse thermogravimétrique de la figure 4.21 b nous permet de calculer la quantité de molécules greffées. Une perte de 12,6 % est mesurée entre 150 et 600°C, ce qui correspond à une densité de 2,13 greffons par nm<sup>2</sup>.

Ces monolithes silicieux greffés par des aminopropyles ont ensuite été utilisés pour l'imprégnation par des sucres de la façon suivante :

*Un monolithe greffé NH<sub>2</sub> (100 mg) est placé verticalement dans un tube schlenk. Une solution est préparée en mélangeant soit 2,25 g, soit 6,75 g de saccharose dans 20 mL d'eau distillée pour obtenir des rapports massiques Sucrose / Silice = 22,5 ou 67,5. La solution de sucre est versée dans le tube schlenk que l'on ferme à l'aide d'un bouchon à jupe rabattable. Le tube est ensuite mis sous vide. Un bullage est alors observé, signe que la solution pénètre dans les pores du monolithe chassant ainsi l'air contenu. Lorsque le bullage est fini, le vide est coupé et le monolithe imprégné de sucre est mis dans un autoclave avec une chemise en téflon. On effectue alors deux traitements successifs, un premier à 110°C pendant 5 h pour favoriser la pénétration de la solution dans les pores et un deuxième à 180°C pendant 15 h pour effectuer la déshydratation et polymérisation du sucre.*

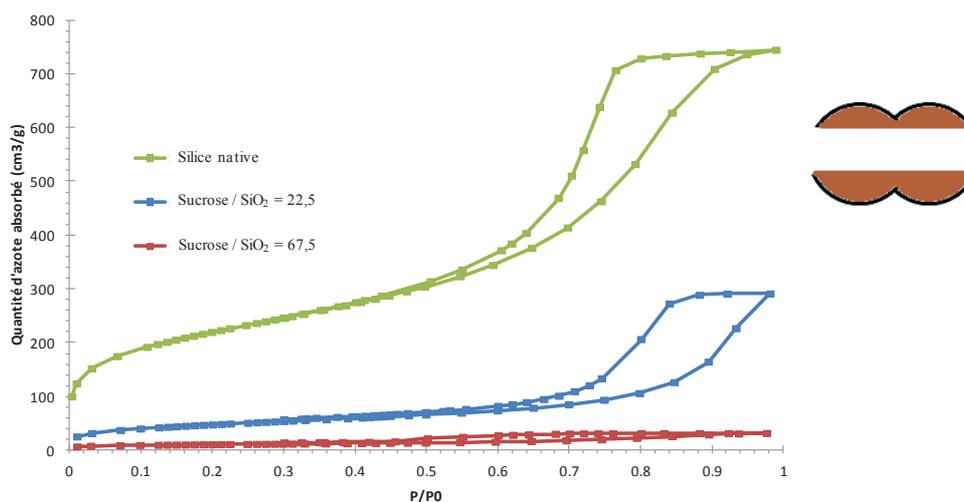
A titre de comparaison, une imprégnation de sucrose avec un rapport massique sucrose / silice = 67,5 a été effectuée sur un monolithe non greffé afin de voir l'effet de la fonction amine sur l'empreinte en polymères des monolithes (figure 4.22).



**Figure 4.22.** Images MEB d'une empreinte polymère sur un monolithe de silice (a) et un monolithe silice-NH<sub>2</sub> (b)

Pour le monolithe silicique non greffé, les oligomères de sucre formés à 180°C s'agglomèrent en créant des amas dans les macropores (fig 4.22 a), ce qui confirme l'importance du greffage amino de départ pour maintenir les polymères dans les mésopores.

Deux rapports massiques en sucrose ont été étudiés : saccharose/SiO<sub>2</sub> (22,5 et 67,5) pour l'imprégnation des monolithes de silice greffés par des fonctions amine.



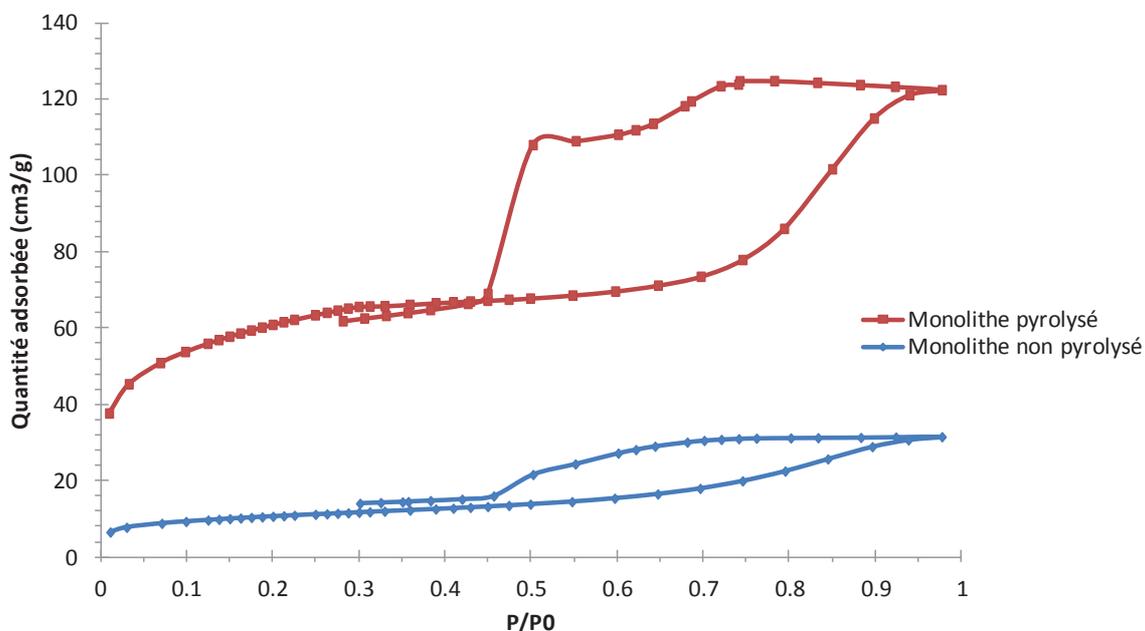
**Figure 4.23.** Isothermes d'adsorption désorption d'azote à 77K d'un monolithe de silice de départ, et des deux monolithes greffés amino imprégnés de polymère de sucre obtenus à partir de deux rapports massiques saccharose/silice de 22,5 et 67,5 – à droite schéma d'imprégnation du carbone dans des pores à constriction conduisant à des pores cylindriques

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (figure 4.23) montrent un remplissage partiel de la mésoporosité pour le rapport massique saccharose/silice = 22,5 avec une baisse de la surface spécifique du matériau (de 700 à 172 m<sup>2</sup>/g) et une hystérèse toujours apparente. La taille des mésopores semble avoir augmenté par déplacement de la pression de condensation capillaire et de désorption, mais il s'agit en fait de passage de pores avec constriction pour les monolithes siliciques à des pores plus cylindriques dus à la localisation des polymères préférentielle dans les cavités.

Un remplissage pratiquement total (fig 4.23) de la mésoporosité par des polymères a été obtenu pour le rapport massique saccharose/silice = 67,5. Le volume et la surface de ce monolithe silice/polymère diminuent significativement atteignant une surface de 38 m<sup>2</sup>/g et un volume mésoporeux de 0,046 mL/g. Une faible mésoporosité résultante montre que les mésopores n'ont pas été totalement remplis.

Deux types d'empreintes de polymères et précurseur carbone ont été réalisés : un premier où l'on tapisse la surface des mésopores et un deuxième où l'on remplit totalement la mésoporosité du monolithe de départ.

Afin d'obtenir des empreintes carbone, ces monolithes silice/polymère ont été pyrolysés. Cette étape a été réalisée à 950°C pendant 6 h sous azote.



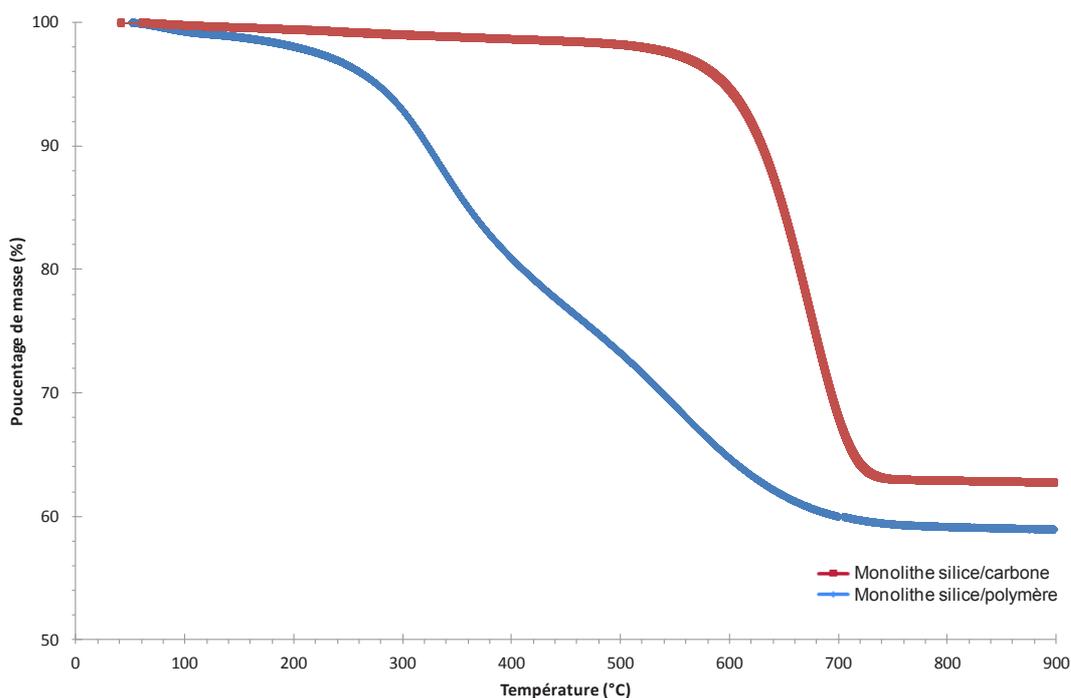
**Figure 4.24.** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K d'un monolithe silice/polymère obtenu avec le rapport saccharose/silice = 67,5 avant et après pyrolyse à 900°C sous azote

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K (figure 4.24) du monolithe pratiquement rempli de polymère et pyrolysé montre que la pyrolyse a créé une phase microporeuse de carbone dans les mésopores de la silice. Le restant de mésopores étant en contact avec l'extérieur de ces micropores. La forme de cette isotherme à basse pression du type « knee-curve » montre la présence de grands micropores non homogènes de 10 à 25 Å.

Nous avons choisi deux monolithes mixtes de départ pour effectuer la transformation en zéolithe LTA : un monolithe silice/polymère dans lequel la mésoporosité de départ est pratiquement remplie, et un monolithe silice/carbone résultant de la pyrolyse de ce dernier (figure 4.25).

#### 4.2.3.2 Transformation des monolithes carbonés en LTA

Les deux monolithes silice/polymère et silice/carbone ont été utilisés dans la transformation pseudomorphique en LTA. La quantité de silice présente dans ces matériaux a d'abord été déterminée par ATG (figure 4.25).



**Figure 4.25.** Analyse thermogravimétrique sous air (10°C/min) du monolithe silice polymère obtenu avec le rapport massique saccharose/silice = 67,5 avant et après pyrolyse à 900°C sous azote

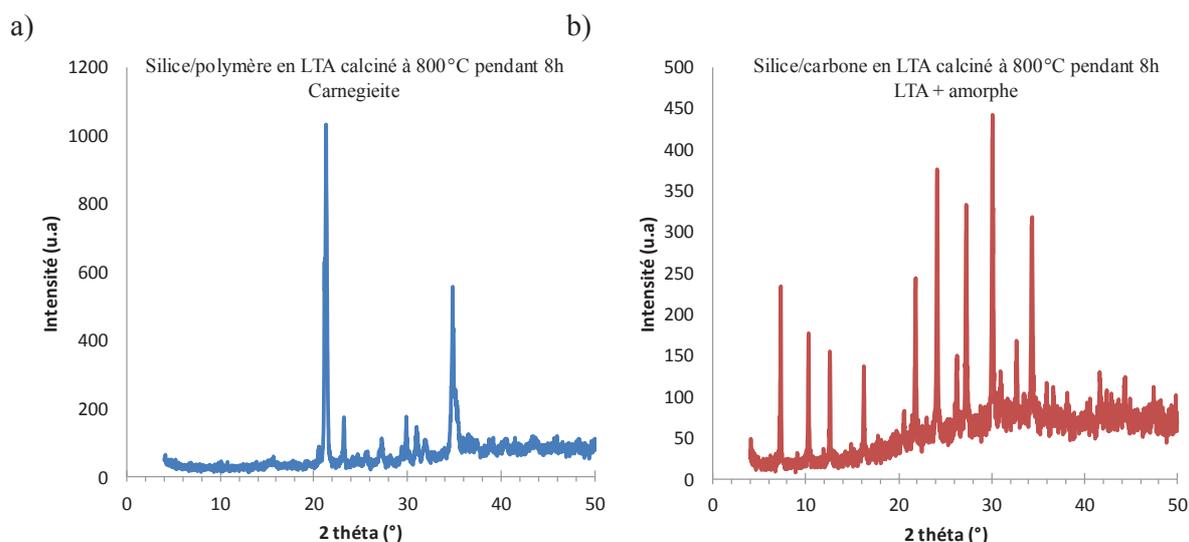
La quantité de silice présente dans les monolithes est de 59,0 % massique pour le monolithe silice/polymère et de 62,7 % pour le monolithe silice/carbone.

Le monolithe silice/polymère (non pyrolysé) montre une dégradation progressive de 200 à 700°C des polymères sous l'effet de la température, tandis que le monolithe silice/carbone (pyrolysé) montre une grande stabilité et une transformation du carbone en CO<sub>2</sub> entre 550°C et 750°C. Des calcinations à 750°C seront donc nécessaires pour retirer le carbone des monolithes.

Ces monolithes silice/polymère et silice/carbone ont été utilisés pour la transformation pseudomorphique en LTA selon le protocole suivant :

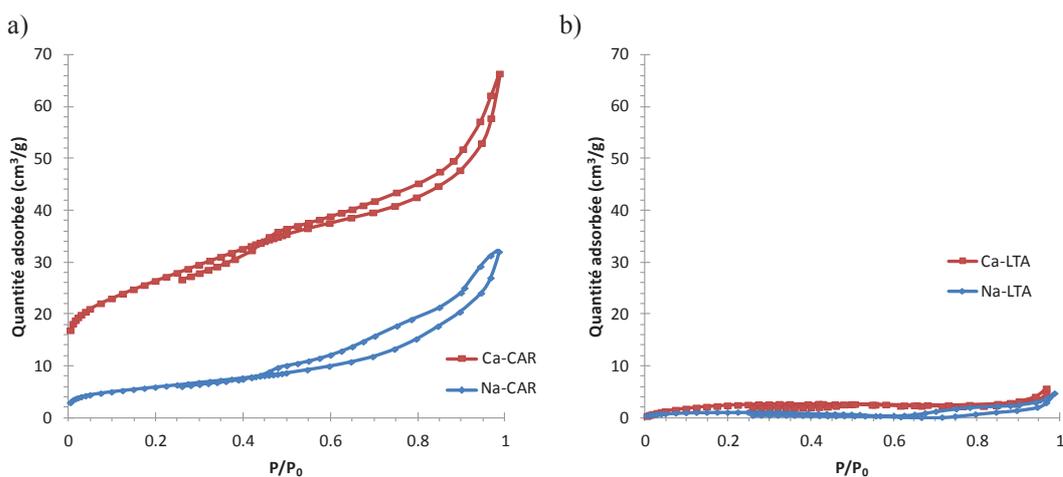
*Un monolithe silice / polymère (3cm, 398 mg dont 240 mg de SiO<sub>2</sub>) et un monolithe silice / carbone (2 cm, 255 mg dont 162 mg de SiO<sub>2</sub>) sont placés au fond de deux autoclaves. Deux solutions sont préparées en dissolvant 0,022 g de soude, 0,367 g d'aluminate de sodium et 0,151 g de « seeding-gel » dans 2,297 g d'eau pour le monolithe silice/polymère, et, 0,015 g de soude, 0,248 g d'aluminate de sodium et 0,102 g de « seeding-gel » dans 1,550 g d'eau pour le monolithe silice/carbone. Les deux monolithes sont imprégnés avec leur solution respective, puis les autoclaves sont fermés et sont mis à l'étuve durant 20 h à 40°C et 24 h à 70°C. Les monolithes sont ensuite récupérés et mis dans un bain d'eau à température ambiante. L'eau est changée toute les 30 minutes jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 5 lavages sont nécessaires). Les monolithes sont ensuite séchés à 80°C pendant 24 h et calcinés à 800°C (pour retirer tout le carbone) pendant 8h sous air.*

Après transformation des monolithes carbonés en LTA (20 h à 40°C, 24 h à 70°C), les monolithes restent entiers. En revanche, dans les deux cas, après calcination à 800°C pendant 8 h, les monolithes ont été complètement détruits en morceaux. Nous avons néanmoins analysés les grains obtenus.



**Figure 4.26.** Diffractogrammes des RX de la transformation en LTA des monolithes silice/polymère non pyrolysés (a) et pyrolysés (b)

Les diffractogrammes des RX de la figure 4.26 montrent que pour le monolithe de départ silice/polymère (non pyrolysé), la transformation en LTA suivie d'une calcination à 800°C ne conduit pas à de la LTA mais à de la carnegieite, un aluminosilicate de formule  $\text{NaAlSiO}_4$  qui peut être obtenu par traitement thermique de la Na-LTA à haute température (au-dessus de 800°C)<sup>132, 133</sup>. Pour le monolithe silice/carbone la transformation en LTA a bien eu lieu mais une grande quantité de matériau amorphe est présente.



**Figure 4.27.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K du monolithe silice polymère transformé en « LTA » puis calciné à 800°C donnant lieu à un monolithe de carnegieite (a) et du monolithe silice/carbone transformé en LTA et calciné à 800°C (b). Les deux formes Na et Ca ont été étudiées.

Une étude plus complète de la température et du temps de cristallisation en LTA, ainsi que sur la température de calcination devrait être entreprise. Cependant, la non-conservation de la mésoporosité de départ à 800°C ne semble pas encourager la poursuite de cette voie qui est de plus coûteuse en temps et en énergie.

Bien que la stratégie d'utiliser des empreintes carbone pour récupérer la mésoporosité de départ semblait être prometteuse, le résultat final n'est pas concluant. En effet, après transformation des monolithes carbonés, non seulement la mésoporosité de départ n'a pas été conservée, les taux de transformation en LTA obtenus sont faibles, et les matériaux ont perdu leurs formes monolithiques. Par conséquent, une étude plus poussée sur la réalisation de l'empreinte carbone sans fragiliser la structure silicique de départ serait nécessaire. La calcination du matériau final pourrait aussi être réalisée dans des conditions plus douces.

Néanmoins, cette étude nous a permis de maîtriser l'empreinte carbone de nos monolithes de silice à porosité hiérarchique. Nous avons développé un protocole qui permet soit de remplir totalement la mésoporosité de départ, soit de tapisser seulement la surface des mésopores. Après pyrolyse à 900°C et traitement à HF, un monolithe carbone de 1000m<sup>2</sup>/g peut être obtenu à partir du premier monolithe, mais qui montre une grande fragilité. Concernant le deuxième monolithe, une phase carbone supportée peut être obtenue dans la mésoporosité du monolithe de silice, stable avant et après pyrolyse à 900°C.

#### **4.3 Conclusion sur la synthèse des monolithes LTA**

Dans ce chapitre nous avons donc développé une synthèse de monolithes LTA à porosité hiérarchique. Pour ce faire, nous avons réalisé une transformation pseudomorphique de monolithes de silice à porosité hiérarchique méso-/macroporeux dans laquelle la vitesse de dissolution de la silice est adaptée à la vitesse de recristallisation en zéolithe, permettant ainsi de conserver la morphologie de départ des monolithes. Habituellement, la transformation pseudomorphique ne permet pas de conserver de la mésoporosité, et le monolithe zéolithique obtenu est alors micro-/macroporeux.

L'ajout de mésoporosité dans les monolithes LTA a donc été fait par différentes voies. Tout d'abord, l'étude des temps et températures de vieillissement et de cristallisation pour former des nanocristaux de zéolithe LTA dans le squelette des monolithes à porosité hiérarchique a été effectuée. Nous avons montré qu'un temps de vieillissement minimum de

24 h était nécessaire pour former des nanocristaux à l'intérieur du squelette des monolithes. Des monolithes LTA avec une porosité homogène (des micropores de 0,4 nm, des mésopores de 35 nm et des macropores de 3 microns) ont été obtenus avec succès, avec la préservation de la forme monolithique de départ, et une pleine accessibilité à la microporosité. Un très bon rendement a aussi été observé avec une masse de monolithe LTA deux fois supérieure aux monolithes siliciques de départ. La mésoporosité homogène, très appropriée pour améliorer l'accessibilité aux micropores, et la diffusion des ions vers les sites actifs de la zéolithe, a été obtenu avec un vieillissement de 20 h à 40°C et une cristallisation de 24 h à 70°C, ou un vieillissement de 48 h à 40°C, et une cristallisation de 6 h à 80°C. Le squelette des monolithes est formé par une agrégation de nanocristaux de 400 nm à la coque et de 100 nm dans le noyau. Le mécanisme de formation des cristaux implique l'effet de deux flux de nucléation ayant des vitesses de cristallisation différentes. Un premier flux provenant d'un gel à la surface extérieure, et en contact avec la solution. Et un deuxième provenant d'un gel confiné dans le cœur du squelette.

Un temps plus long de mûrissement, va ralentir la formation de cristaux à la surface externe en stabilisant un gel amorphe. Dans le cœur du squelette, les nanoparticules de silice se développent à partir d'une taille de 4 nm jusqu'à une taille de 100 nm par l'incorporation d'alumine. Ces nanoparticules vont ensuite subir un frittage pour former un gel dense, qui donnera lieu ensuite à des nanocristaux de LTA de 100 nm.

Nous avons également étudié l'effet d'ajout de composés organiques tels que les organosilanes et les ammoniums quaternaires. Nous avons vu que les organosilanes favorisaient le ralentissement de la croissance des cristaux, tandis que les ammoniums quaternaires au contraire accélèrent leur formation. L'utilisation d'un surfactant organosilane (ODTA) qui combine les deux composés a permis d'obtenir des cristaux de LTA de 700 nm présentant une double mésoporosité à 15 et 30 nm.

Dans la dernière partie de chapitre, nous avons étudié l'effet d'un « *hard-templating* » en transformant des monolithes ayant subi une empreinte carbone pour remplir leur mésoporosité. Pour la synthèse de monolithe LTA, cette partie n'a pas été encourageante, puisque les matériaux formés se sont cassés. En revanche, cette partie nous a permis de maîtriser l'empreinte carbone sur nos monolithes à porosité hiérarchique, et permettre d'obtenir monolithe/polymère, ou monolithe/carbone stables.



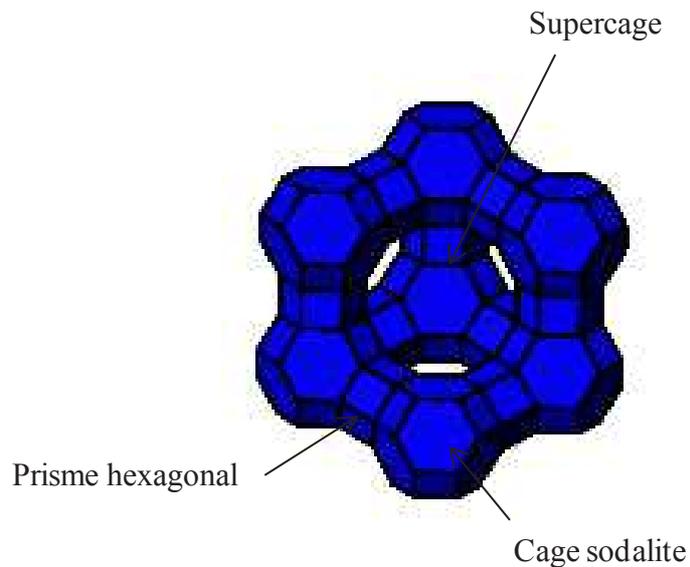


# CHAPITRE 5 :

## Synthèse de monolithes faujasite



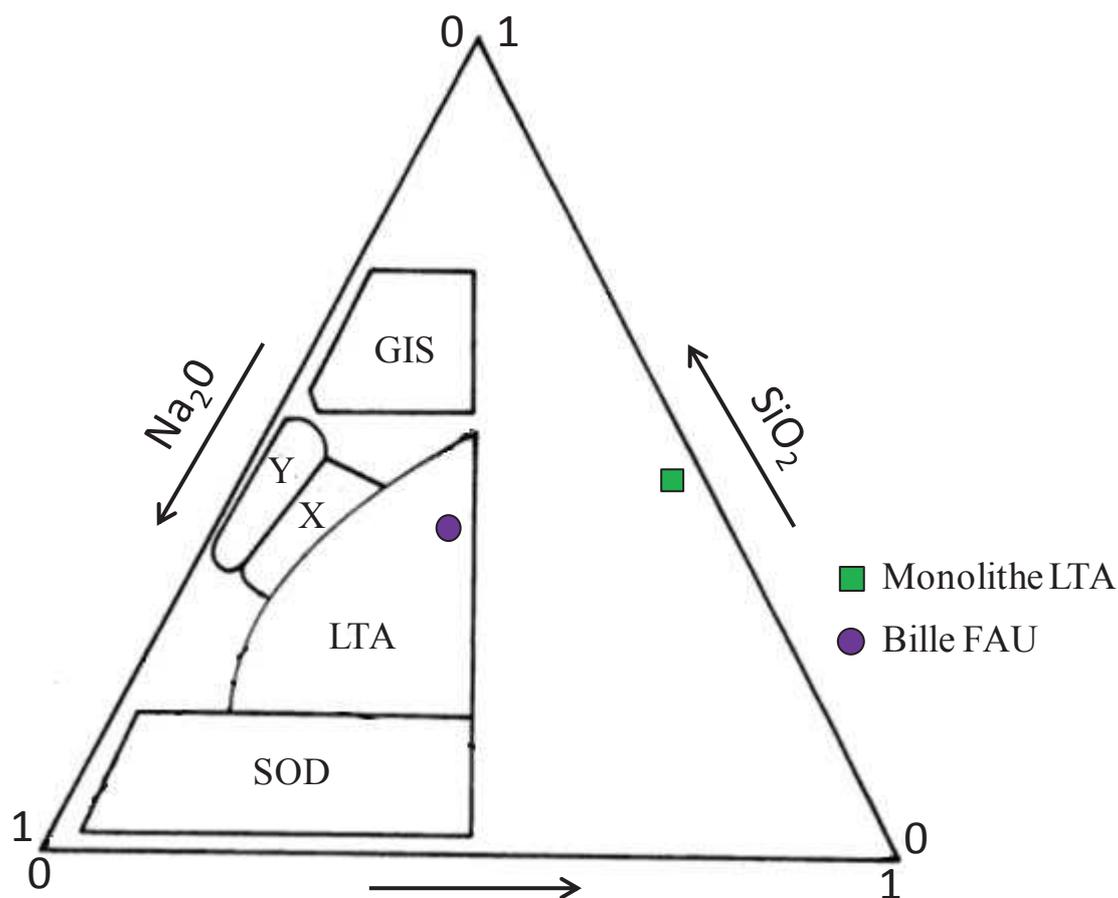
Le cinquième chapitre de cette thèse est consacré à la synthèse de monolithes zéolithiques de faujasite (FAU). Cette zéolithe est constituée de 8 cages de sodalite connectées par des prismes hexagonaux. La FAU présente aussi des supercages de 1,3 nm connectés par des fenêtres de 0,74 nm qui permet l'accès à de nombreuses molécules (Figure 5.1). Il existe deux FAU, la X (FAU-X) de formule  $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}$  et la Y (FAU-Y) de formule  $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ . La distinction entre la zéolithe X et Y provient uniquement du rapport Si/Al du réseau cristallin. Pour la zéolithe X, le rapport Si/Al varie entre 1 et 1,5 et entre 1,5 à 3 pour la zéolithe Y. La FAU-Y trouve une application majeure dans l'industrie du pétrole<sup>134</sup>, grâce à ses propriétés acides et sa grande taille de pores. La FAU-X est largement utilisée pour la séparation des gaz de l'air. Dans notre application de décontamination des eaux de rejet nucléaire, la faujasite-X est également très utilisée pour sa grande capacité d'échange et pour sa sélectivité vis-à-vis des ions césium<sup>4,5</sup>.



**Figure 5.1.** Structure faujasite

La synthèse de la FAU-X est très délicate, car son domaine d'obtention est très limité. Le diagramme ternaire obtenu pour des synthèses à partir de réactifs en solution (Figure 5.2) montre l'influence des rapports entre sodium, silice et aluminium pour l'obtention des phases zéolithiques. L'explication de la lecture du diagramme ternaire est donnée dans l'annexe 2. Nous pouvons constater que la zone d'obtention de la phase FAU-X est plus faible que celle de la zéolithe A (LTA). Par conséquent la FAU-X est une zéolithe plus difficile à obtenir, et trouver les conditions de synthèse de la FAU-X par la transformation pseudomorphique de monolithes solides constitue donc un véritable challenge et une étude en tant que telle.

Sur le diagramme ternaire, nous avons situé le point qui correspond à la synthèse des monolithes LTA (■) et celui correspondant à la transformation pseudomorphique de billes de silice en billes de FAU (●)<sup>135</sup> que nous détaillerons juste après. Ceci montre que pour les synthèses de zéolithe par transformation pseudomorphique, les quantités des réactifs sont totalement différentes des synthèses avec des précurseurs en solution. Il est donc impossible de se servir des conditions de synthèse mises au point précédemment en solution et du diagramme ternaire.



**Figure 5.2.** Diagramme ternaire d'obtention des zéolithes (SOD, LTA, FAU-X, FAU-Y, GIS) selon les rapports  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>136</sup> à partir de précurseurs en solution. Les ronds et carrés correspondent aux synthèses pseudomorphiques

Cependant, l'étude du diagramme ternaire montre que, par rapport à la LTA, la synthèse de FAU nécessite moins d'aluminium et plus de sodium. Ceci est un problème car dans ces conditions, la dissolution de la silice est accélérée ce qui peut entraîner une destruction des monolithes de silice avant leur transformation en zéolithes.

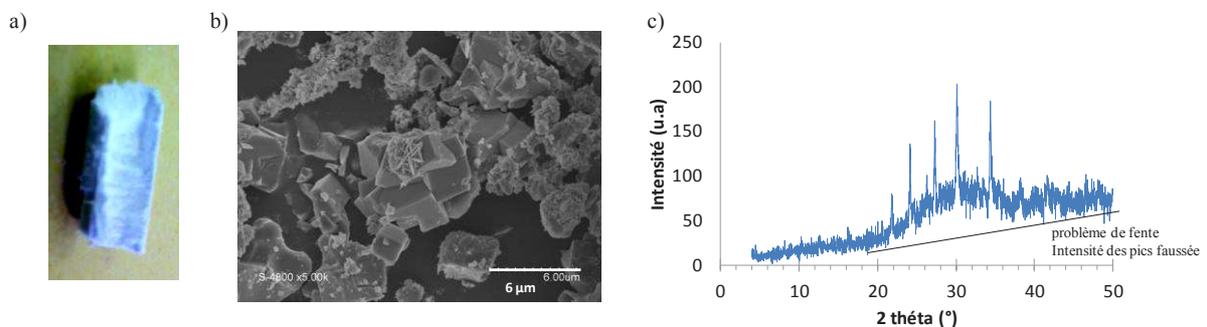
Au laboratoire, une synthèse de FAU-X a été mise au point précédemment pour l'obtention de billes de FAU-X par transformation pseudomorphique de billes de silice de différentes tailles<sup>135</sup>. Dans le protocole utilisé par rapport à une synthèse classique de FAU-X à partir de précurseurs en solution, la quantité de soude a été abaissée ( $2,02 < \text{NaOH/Si} < 4,8$ ), et la quantité d'aluminium augmentée au maximum ( $0,25 < \text{Al/Si} < 0,5$ ) afin de conserver la taille des billes de silices de départ malgré la forte alcalinité de la solution. Les rapports molaires pour la synthèse des billes de FAU-X étaient les suivants :  $1 \text{ SiO}_2 : 1,28 \text{ NaAlO}_2 : 2,03 \text{ NaOH} : 64 \text{ H}_2\text{O}$ . Ce travail a constitué le point de départ pour trouver les rapports molaires nécessaires pour la transformation pseudomorphique des monolithes de silice en monolithes FAU-X.

### 5.1 Transformation des monolithes de silice en FAU

Afin de mieux suivre l'ensemble des expériences, un tableau récapitulatif se trouve en conclusion p.182.

Tout d'abord une reproduction de la synthèse des billes de FAU-X a été effectuée en prenant le monolithe de silice comme source de silice :

*Une solution de 0,541 g de soude, 0,700 g d'aluminate de sodium dans 7,680 g d'eau a été agitée 30 minutes à température ambiante. Cette solution a servi à imprégner un monolithe de silice calciné (5 cm, 400 mg) placé au fond d'un autoclave avec une chemise en téflon. L'autoclave a été fermé et placé à l'étuve à 100°C pendant 24 h. Le monolithe a été ensuite récupéré et mis dans un bain d'eau à température ambiante. L'eau a été changée toutes les 30 minutes, jusqu'à atteindre un pH neutre. Le monolithe a été séché à 80°C pendant 24 h puis calciné sous air à 550°C pendant 8 h avec une rampe de 2°C/min.*



**Figure 5.3.** Photo (a) – Image MEB (b) et Diffractogramme des RX (c) du monolithe obtenu par transformation pseudomorphique d'un monolithe de silice à partir du protocole déterminé pour les billes de silice en billes de FAU-X

Comme le montre la figure 5.3 (a), le monolithe a été complètement détruit pendant la synthèse. Ceci n'est pas surprenant compte tenu de la haute teneur en soude de la solution (2,03 NaOH pour 1 SiO<sub>2</sub>, contre 0,14 NaOH/Si pour la synthèse du monolithe LTA). L'image MEB (figure 5.3 b) confirme également que l'on a détruit le monolithe puisque nous n'avons plus de squelette et la macroporosité du monolithe de départ a disparu. Le diffractogramme des RX (figure 5.3 c) indique également que l'on n'a pas obtenu la phase FAU espérée. Les pics de diffractions obtenues sont caractéristiques d'une phase sodalite.

Ces observations nous montrent donc qu'il faut d'une part trouver un moyen pour réduire la dissolution du matériau de départ pour conserver la forme monolithique, et d'autre part, trouver les rapports molaires en réactifs permettant la transformation en FAU-X.

Pour ralentir la dissolution du monolithe de silice, on pourrait diminuer la quantité de soude. Le problème est que, pour la transformation des billes, cette quantité a déjà été diminuée au minimum<sup>135</sup>. Une autre possibilité est de changer de matériau de départ, et partir d'un monolithe ayant une dissolution plus lente dans les mêmes conditions.

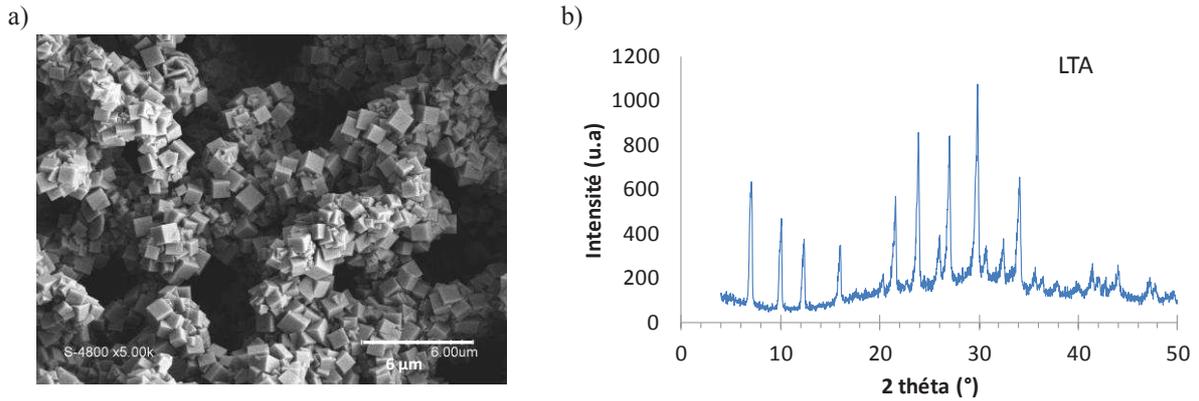
Nous avons donc décidé de partir d'un monolithe silice/alumine à la place d'un monolithe silicique ; les silices/alumine étant plus stables en milieu basique. Le choix du matériau de départ s'est porté sur le monolithe silice/alumine amorphe obtenu lors de la première étape à 40°C pendant 20 h de la synthèse des monolithes LTA (voir paragraphe 4.2.1.6).

### 5.2 Transformation des monolithes silice/alumine en FAU

Le protocole de synthèse a été le suivant :

*Un monolithe silice/alumine (3 cm, 450 mg) a été placé dans le fond d'un autoclave. Afin de voir l'effet de dissolution du matériau dans les mêmes conditions que précédemment, une solution a été préparée en considérant que tout le matériau de départ est constitué de silice. Ainsi la solution a été préparée en mélangeant 8,640 g d'eau, 0,609 g de soude et 0,787 g d'aluminate de sodium. Le monolithe silice/alumine a été ensuite imprégné avec cette solution et de la même façon que précédemment l'autoclave a été mis à l'étuve à 100°C pendant 24 h, puis le monolithe a été lavé, séché et calciné.*

Le rapport molaire pour cette synthèse est : 1 SiO<sub>2</sub> : 2,21 NaAlO<sub>2</sub> : 2,03 NaOH : 64 H<sub>2</sub>O.



**Figure 5.4.** Image MEB (a) et Diffractogramme des RX (b) du monolithe obtenu par transformation pseudomorphique d'un monolithe de silice/alumine en suivant le protocole des billes de FAU-X

Dans ces conditions, nous avons réussi à obtenir un monolithe stable malgré les conditions de forte alcalinité. L'image MEB (figure 5.4 a) montre que l'on a conservé un squelette composé de cristaux parfaitement cubiques de 1  $\mu\text{m}$ , et présentant une macroporosité de 3-5  $\mu\text{m}$ . En revanche, le diffractogramme des RX (figure 5.4 b) montre que l'on a obtenu de la zéolithe LTA et non une phase FAU-X.

Ces résultats confirment que la dissolution du monolithe silice/alumine est plus lente qu'un monolithe silicique, ce qui a permis de conserver la forme monolithique. Cependant, ayant considéré le monolithe entier comme de la silice, la quantité d'aluminium totale de la synthèse est plus élevée que celle permettant la transformation en FAU-X.

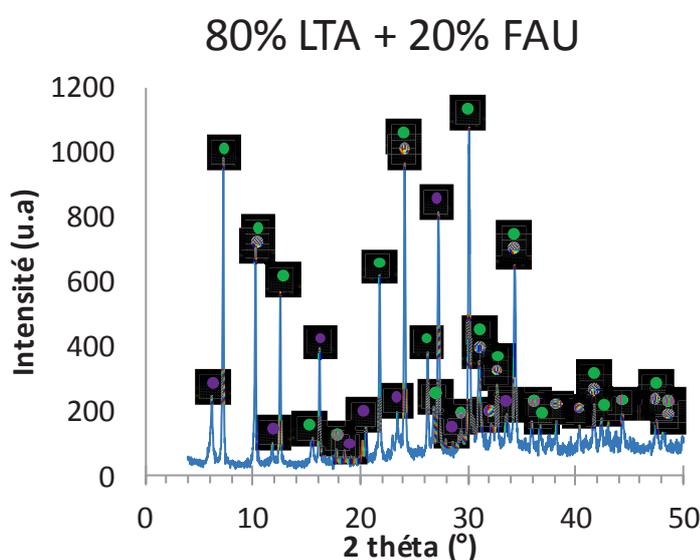
Il est connu dans la littérature que la synthèse de la FAU-X s'effectue avec des rapports molaires NaOH/Si compris entre 2,02 et 4,8 mol et pour Al/Si compris entre 0,25 et 0,5<sup>137</sup> ou 0,5 et 1<sup>138</sup>. Il est évident, dans notre cas, qu'entre la quantité d'aluminium présente dans notre matériau de départ, et celle ajoutée en plus, nous avons un excès d'aluminium qui a entraîné la formation de la zéolithe LTA. Nous avons donc diminué la quantité d'aluminium dans la synthèse pour retrouver les conditions de transformation en FAU-X.

### 5.3 Diminution de la quantité d'aluminium dans la synthèse

Afin de diminuer la quantité d'aluminium, la synthèse précédente a été reproduite en prenant le monolithe de silice/alumine issu de la première étape de la synthèse de LTA, mais sans ajout d'aluminium et en adaptant la quantité de soude à la quantité de silice présente dans le matériau. Ce monolithe silice/alumine (M18) présente un rapport Si/Al de 0,93 avec un pourcentage massique de silicium de 15,36 % obtenu par l'analyse élémentaire. Ainsi, pour

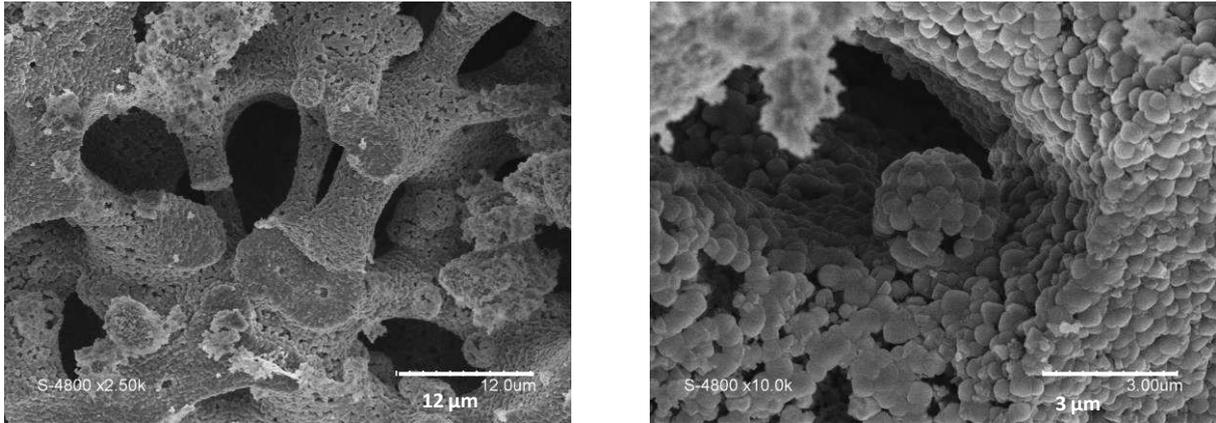
un monolithe silice/alumine de 450 mg placé au fond d'un autoclave, une solution formée par 2,835 g d'eau et 0,200 g de soude est ajoutée sur le monolithe conduisant ainsi aux rapports molaires suivants : 1 Si : 2,03 NaOH : 1,075 Al : 64 H<sub>2</sub>O. Ces rapports sont proches de ceux utilisés pour la synthèse de FAU-X (1 Si : 2,03 NaOH : 1,28 Al : 64 H<sub>2</sub>O) avec un peu moins d'aluminium.

L'autoclave est ensuite mis à l'étuve pendant 24 h à 70°C seulement afin de maximiser la nucléation du monolithe silice/alumine. Puis, le monolithe est récupéré, lavé, séché et calciné à 550°C pendant 8 h.



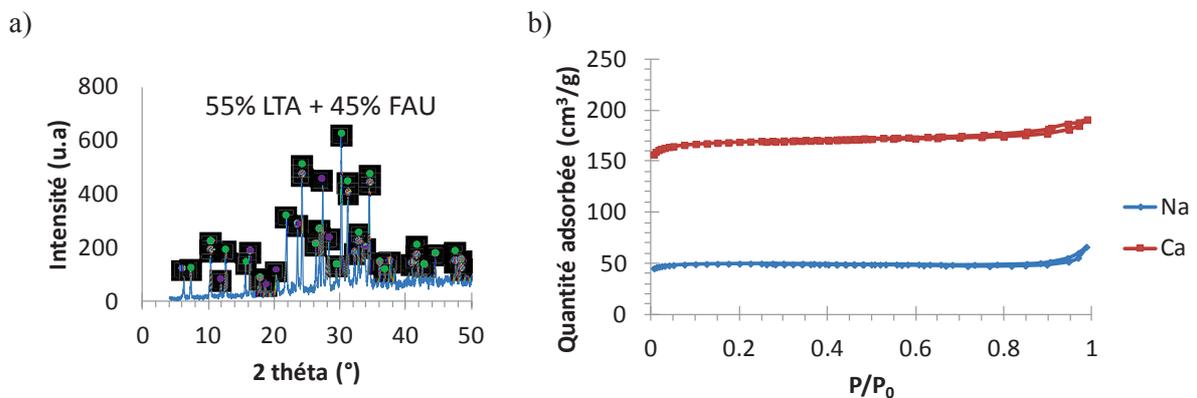
**Figure 5.5.** Diffractogramme des RX du monolithe LTA/FAU obtenu à 70°C pendant 24 h à partir du monolithe silice/alumine M18 (Si/Al = 0,93) issu de la première étape de synthèse de la LTA

Nous obtenons après cette synthèse un monolithe stable dont le diffractogramme des RX (figure 5.5) présente un mélange de phases LTA et FAU. L'analyse des pics de diffraction par le logiciel Eva indique que nous avons un taux de LTA de 80%, et un taux de FAU de 20%. Les images MEB (figure 5.6) montrent que la macroporosité et le squelette du monolithe de départ ont été conservés. Le monolithe est composé de cristaux ronds homogènes de zéolithes de l'ordre de 500 nm.



**Figure 5.6.** Images MEB du monolithe 80% LTA/ 20% FAU obtenu à 70°C à partir du monolithe silice/alumine Si/Al = 0,93

La forte proportion en LTA peut s'expliquer par le fait que la synthèse a été réalisée à 70°C et qu'à basse température, la formation de la zéolithe LTA est favorable, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Par conséquent, nous avons reproduit la même synthèse à 100°C pendant 24 h pour voir si une augmentation de température pouvait favoriser la formation de FAU-X.



**Figure 5.7.** Diffractogramme des RX (a) et volumétrie d'adsorption-désorption d'azote à 77K (b) du monolithe LTA/FAU obtenu à 100°C pendant 24 h à partir du monolithe silice/alumine M18 (Si/Al = 0,93)

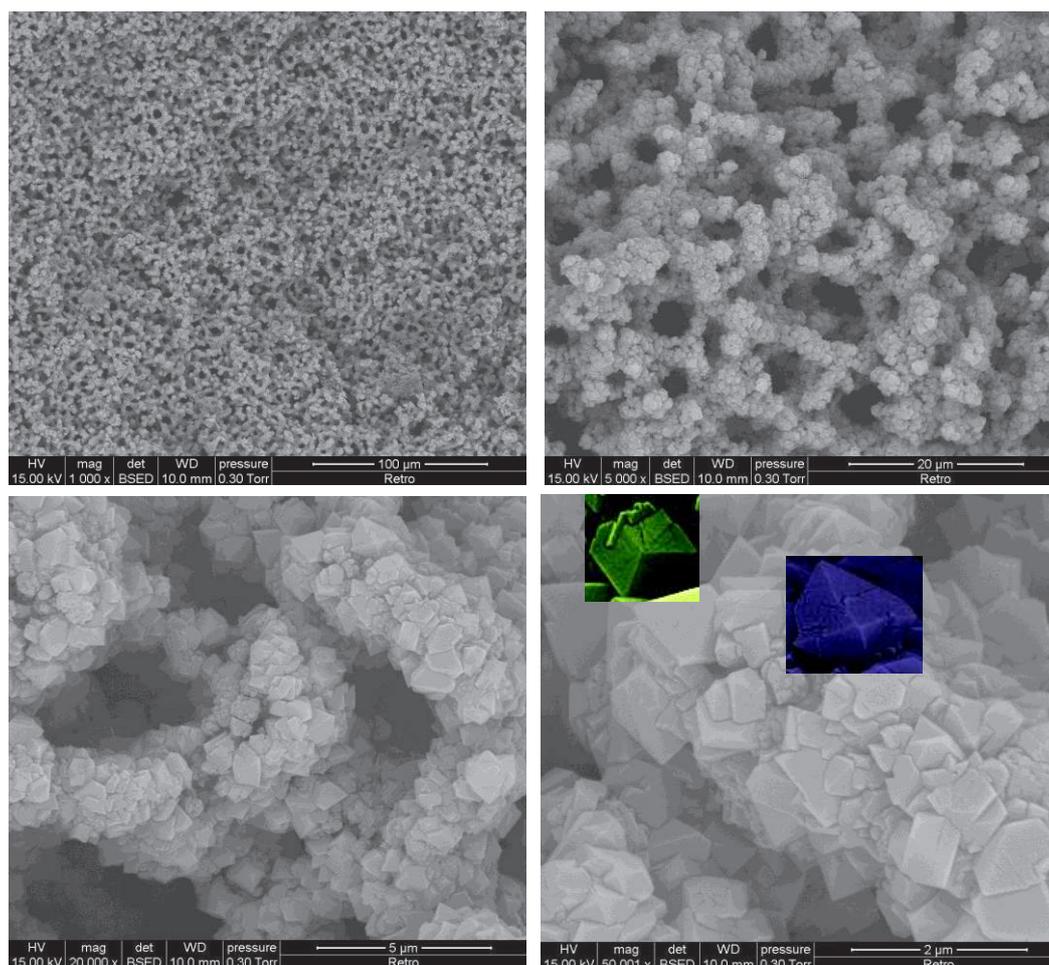
Le monolithe obtenu à 100°C pendant 24 h est stable et la diffraction des RX montre un mélange de phase LTA et FAU-X. Par analyse du diffractogramme RX, par la même méthode que précédemment, une proportion en LTA de 55% et en FAU de 45% est donnée.

Ce monolithe mixte Na-LTA/FAU-X a été échangé au calcium selon la même méthode d'échange que pour les monolithes LTA du chapitre 4 afin de libérer la microporosité de la partie LTA du matériau. La forme sodium du monolithe permet de déterminer le volume microporeux de la partie FAU-X ( $V = 0,11 \text{ mL/g}$ ) et la forme calcium le

volume microporeux total ( $V = 0,29 \text{ mL/g}$ ). Par différence, on obtient le volume microporeux de la partie LTA et nous pouvons calculer un rapport massique de chaque phase : 62 % en masse de LTA et 38 % en masse de FAU.

Cette synthèse nous a permis d'obtenir un nouveau monolithe, stable et composé d'environ de moitié de LTA et moitié de FAU-X. Les images MEB (figure 5.8) montrent que nous avons conservé la macroporosité du monolithe silice/alumine de départ (macropores de 3 microns) et que le squelette de  $4 \mu\text{m}$  est composé de cristaux cubiques homogènes de  $700 \text{ nm}$  de LTA et bipyramidaux homogènes caractéristiques de la FAU de  $1 \mu\text{m}$ .

Dans le cadre de notre application en décontamination des eaux radioactives, ce nouveau matériau est intéressant car il combine deux zéolithes de sélectivités différentes, la LTA sélective vis-à-vis du strontium, et la FAU sélective pour le césium. Ceci permet d'envisager l'utilisation de ce monolithe pour une capture simultanée de ces deux cations. Nous verrons les résultats de l'étude du piégeage des cations dans le chapitre 6.



**Figure 5.8.** Images MEB à différentes échelles du monolithe LTA/FAU (55/45) obtenu à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 h à partir du monolithe silice/alumine  $\text{Si/Al} = 0,93$

La suite de ce chapitre sera consacrée à la recherche d'un protocole de synthèse pour obtenir un matériau composé seulement d'une phase FAU-X.

#### 5.4 Vers un monolithe FAU-X ...

La première partie de ce chapitre a montré qu'il était nécessaire de partir d'un monolithe silice/alumine pour obtenir un monolithe stable dans les conditions de forte basicité nécessaire pour la formation de la FAU-X. De plus, nous avons pu observer que la quantité d'aluminium était importante à contrôler car elle influence la cristallisation en LTA ou en FAU-X. La FAU-X se forme pour des teneurs en Al plus faible que la LTA. Pour diminuer la quantité d'aluminium dans la synthèse du monolithe, nous sommes alors partis de monolithes silice/alumine dans lesquels la quantité d'aluminium a été diminuée dès sa synthèse.

##### 5.4.1 Diminution de l'aluminium dans le monolithe silice/alumine de départ

Pour rappel, le monolithe silice/alumine utilisé précédemment a été obtenu lors de la première étape de transformation des monolithes de silice en monolithes LTA (cf paragraphe 4.2.1.6) correspondant aux rapports molaires : 1 SiO<sub>2</sub> / 0,14 NaOH / 2,54 NaAlO<sub>2</sub> / 31,9 H<sub>2</sub>O / 0,004 TPAOH. Nous rappelons qu'en littérature, la FAU-X a été obtenu pour des rapports 0,25 < Al/Si < 1 et 2,02 < NaOH/Si < 4,8.

Nous avons préparé deux nouveaux monolithes silice/alumine en diminuant la quantité d'aluminium avec des quantités de NaAlO<sub>2</sub> de 1,80 (M19) et de 1,12 (M20) comme présenté dans le tableau 5.1.

**Tableau 5.1.** Quantités de silicium et d'aluminium dans les différents monolithes silice/alumine de départ en synthèse, et après lavage, séchage et calcination

Monolithe	SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	Si/Al	Al/Si	% massique Si
M18	1	2,54	0,93	1,07	15,4
M19	1	1,80	1,23	0,81	17,7
M20	1	1,12	2,68	0,37	21,4

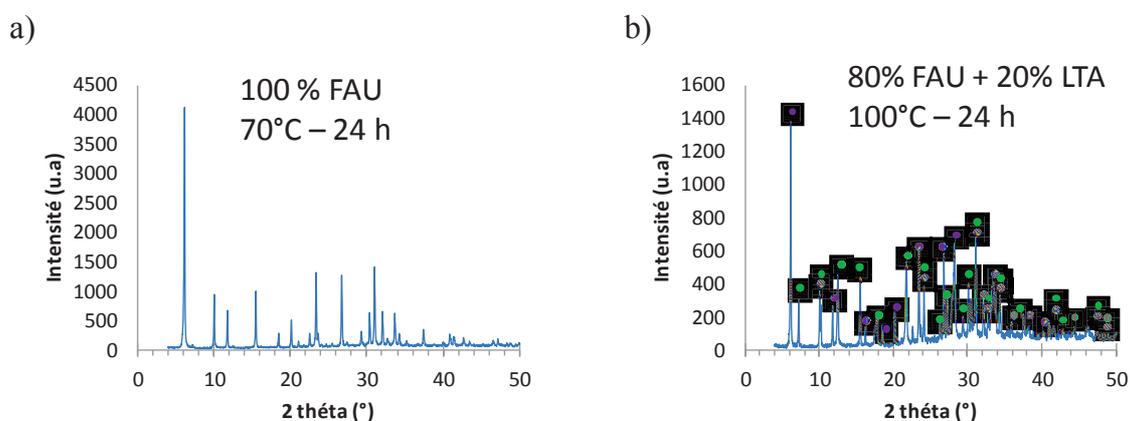
*Pour ce faire, nous préparons 2 solutions contenant 3,828 g d'eau, 0,037g de soude, 0,251g de "seeding-gel" et respectivement 0,984 g de NaAlO<sub>2</sub> pour le monolithe M19 et 0,612 g de NaAlO<sub>2</sub> pour le monolithe M20. Ces solutions ont servi à imprégner des monolithes*

siliciques (5cm de long, 6 mm de diamètre, 400 mg) qui ont ensuite été mis en autoclave à 40°C pendant 20 h puis lavés jusqu'à pH neutre, séchés et calcinés à 550°C pendant 8 h.

Ces deux nouveaux monolithes silice/alumine ont été placés comme précédemment en contact avec une solution de soude (sans ajout d'aluminium) de telle sorte à avoir les rapports molaires 1 Si : 2,03 NaOH : 64 H<sub>2</sub>O, à deux températures différentes : 70°C et 100°C pendant 24 h.

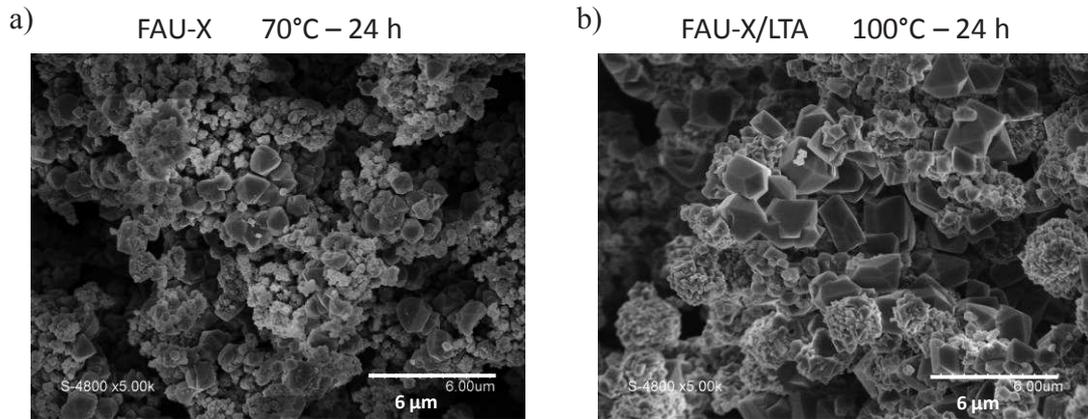
Pour les monolithes silices alumines (5 cm de long, 6 mm de diamètre, 450 mg), ces rapports consistent à préparer une solution de soude avec 3,273 g d'eau et 0,230 g de soude (pour le monolithe M19) et 3,954 g d'eau et 0,279 g de soude (pour le monolithe M20). Les solutions de soude ont servi à imprégner les monolithes dans l'autoclave avant de les mettre à l'étuve à 70°C ou 100°C.

Pour le monolithe silice/alumine M20 avec Al/Si = 0,37, le matériau obtenu à 70°C pendant 24 h est une phase pure FAU-X tandis qu'à 100°C, on obtient un mélange de phase 80% FAU et 20% LTA d'après les diffractogrammes de RX (figure 5.9).



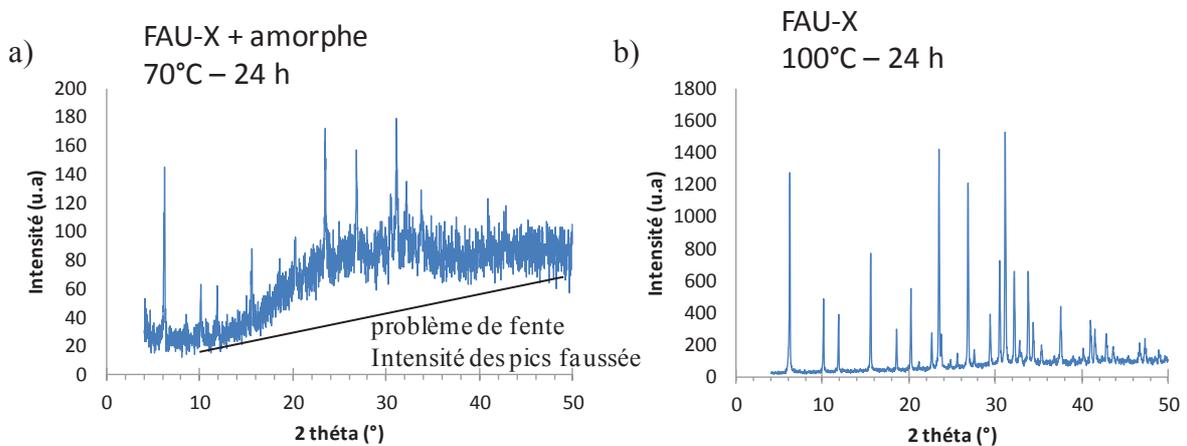
**Figure 5.9.** Diffractogrammes des RX du monolithe silice/alumine M20 (Al/Si = 0,37) transformé à 70°C (a) et à 100°C (b) pendant 24 h en FAU et FAU/LTA, respectivement.

Les images MEB (figure 5.10) des matériaux résultant pour les deux températures une agrégation de cristaux de 1 μm pour la synthèse à 70°C et 2 μm pour la synthèse à 100°C. Pour ces deux monolithes, les matériaux obtenus ne sont pas stables mécaniquement et s'effritent lorsqu'on les manipule. D'après les images MEB, on voit que les cristaux ont poussé dans la macroporosité. Une température basse favorise les plus petits cristaux. Il semble que le temps de cristallisation ait été trop long.



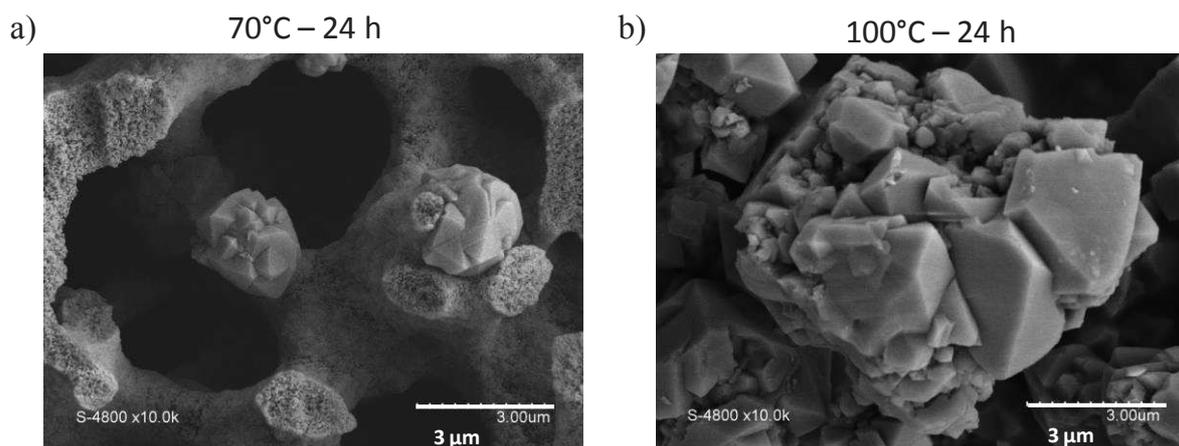
**Figure 5.10.** Images MEB du monolithe silice/alumine M20 ( $Al/Si = 0,37$ ) transformé en solution sodique à  $70^{\circ}C$  (a) et à  $100^{\circ}C$  (b) pendant 24 h en FAU-X et FAU-X/LTA, respectivement

Pour le monolithe silice/alumine M19 ( $Al/Si = 0,81$ ), nous avons obtenu un monolithe stable pour la transformation à  $70^{\circ}C$ , et un monolithe qui s'effrite pour celle à  $100^{\circ}C$ . Les diffractogrammes des RX (figure 5.11) montrent que, dans les deux cas, nous avons obtenu une phase FAU-X. Néanmoins, pour la transformation à  $70^{\circ}C$ , on constate la présence d'une quantité importante de silice amorphe.



**Figure 5.11.** Diffractogramme des RX du monolithe silice/alumine M19 ( $Al/Si = 0,81$ ) transformé en milieu sodique à  $70^{\circ}C$  (a) et à  $100^{\circ}C$  (b) pendant 24 h en FAU-X

Les images MEB de ces matériaux nous apportent plus de renseignements. On peut observer que pour la transformation à  $70^{\circ}C$  (figure 5.12.a) le squelette semble être formé de nanoparticules amorphes, tandis que les agrégats de cristaux bipyramidaux de  $3\mu m$  obtenus se sont formés en excroissance de ce squelette.



**Figure 5.12.** Images MEB du monolithe silice/alumine M19 ( $Al/Si = 0,81$ ) transformé en milieu sodique à  $70^{\circ}C$  (a) et à  $100^{\circ}C$  (b) pendant 24 h en FAU-X

A  $100^{\circ}C$  (figure 5.12.b), on observe un squelette composé d'une agrégation de gros cristaux (entre  $0,5$  et  $3 \mu m$ ) de FAU. La cristallisation a été trop longue et les cristaux ont poussé dans la macroporosité, déstabilisant le squelette.

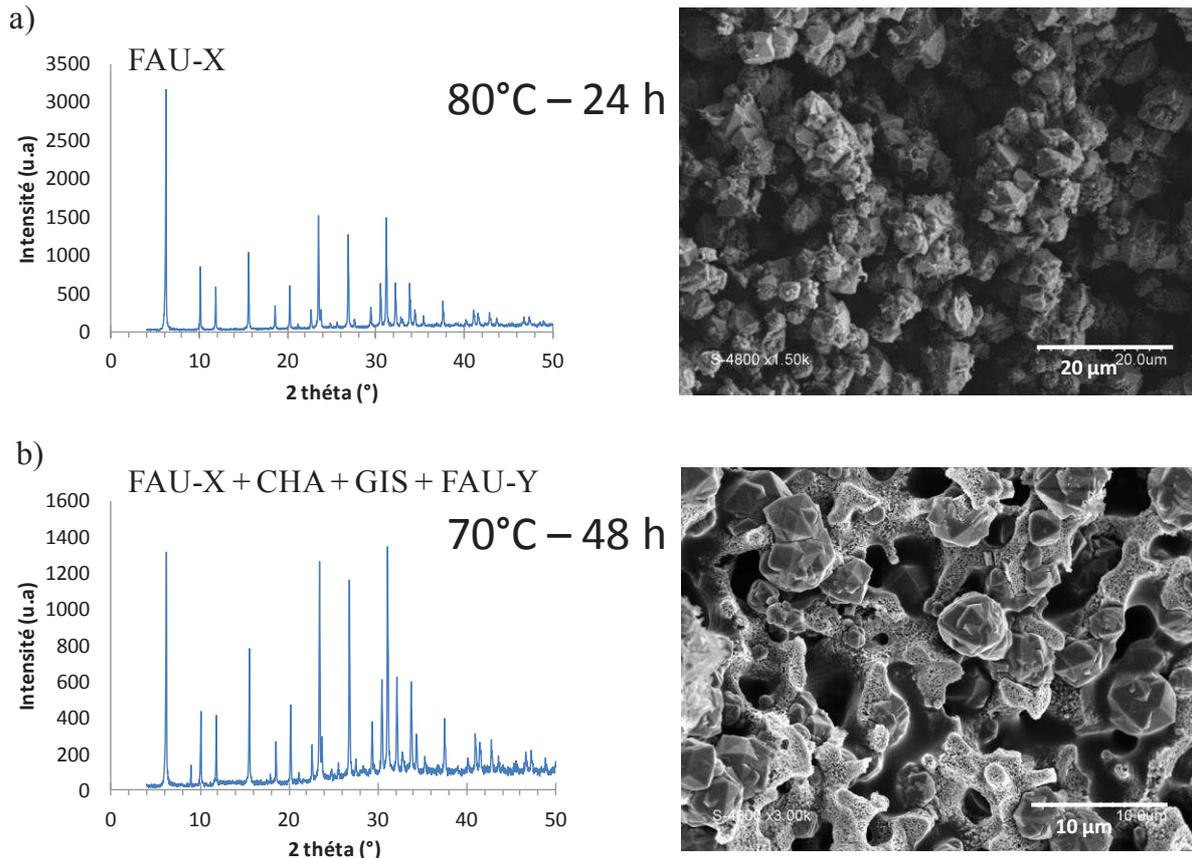
Ces travaux ont permis de trouver les rapports molaires  $SiO_2 / Al / NaOH$  pour obtenir une phase pure FAU-X à partir de deux monolithes silice/alumine présentant deux rapports  $Al/Si$  de  $0,81$  et  $0,37$ . Les rapports molaires pour obtenir de la FAU-X pure sont donc :

$Al/Si = 0,81$  1  $SiO_2 / 0,81$   $Al / 2,03$   $NaOH / 64$   $H_2O$  à  $100^{\circ}C$  24 h

$Al/Si = 0,37$  1  $SiO_2 / 0,37$   $Al / 2,03$   $NaOH / 64$   $H_2O$  à  $70^{\circ}C$  24 h

Ces deux monolithes ne sont pas stables, dû à la poussée des cristaux dans la macroporosité. Les temps de cristallisation sont trop longs. Il reste donc à trouver les bons temps et température de mûrissement et de cristallisation. A haute teneur en Al, il semble que la FAU-X soit favorisée à haute température et à basse teneur en Al à basse température.

Des études de temps et température de cristallisation ont été entreprises avec le monolithe silice/alumine  $Al/Si = 0,81$ , car la température de cristallisation semble avoir moins d'influence sur la structure cristalline obtenue (FAU-X). Pour vérifier ce point, nous avons reproduit cette transformation à une température intermédiaire de  $80^{\circ}C$  pendant 24 h ainsi qu'à plus longue durée à  $70^{\circ}C$  (48 h) pour transformer une plus grande partie du squelette.



**Figure 5.13** Diffractogrammes RX et images MEB des monolithes obtenus après transformation du monolithe silice/alumine M19 ( $Al/Si = 0,81$ ) à  $80^{\circ}C$  24 h (a) et  $70^{\circ}C$  48 h (b)

La transformation du monolithe à  $80^{\circ}C$  pendant 24 h nous donne une phase FAU pure comme le montre le diffractogramme de la figure 5.13 a. En revanche, le monolithe obtenu n'est pas stable. Comme pour la cristallisation à  $100^{\circ}C$ , les cristaux se sont formés dans la macroporosité et sont gros de l'ordre de 2 à 5 microns.

Le monolithe silice/alumine ( $Al/Si = 0,81$ ) transformé à  $70^{\circ}C$  pendant 48 h est composé d'une phase FAU ainsi que de phases supplémentaires (CHA, GIS, FAU-Y) qui sont des phases compétitrices de la FAU-X et favorisé par un temps long de cristallisation<sup>137</sup>. Le reste du squelette ressemble à un monolithe silice/alumine non cristallisé. Ce monolithe s'effrite également.

Dans cette étude, nous avons obtenu des informations importantes : trop d'Al empêche la formation de FAU à basse température ( $70^{\circ}C$ ) et une haute température ( $80-100^{\circ}C$ ). Il est donc souhaitable de partir de monolithes silice/alumine à faible taux d'aluminium ( $0,25 < Al < 0,5$ ) comme dans la plupart de la littérature, et d'effectuer des cristallisations à basse température ( $70^{\circ}C$ ).

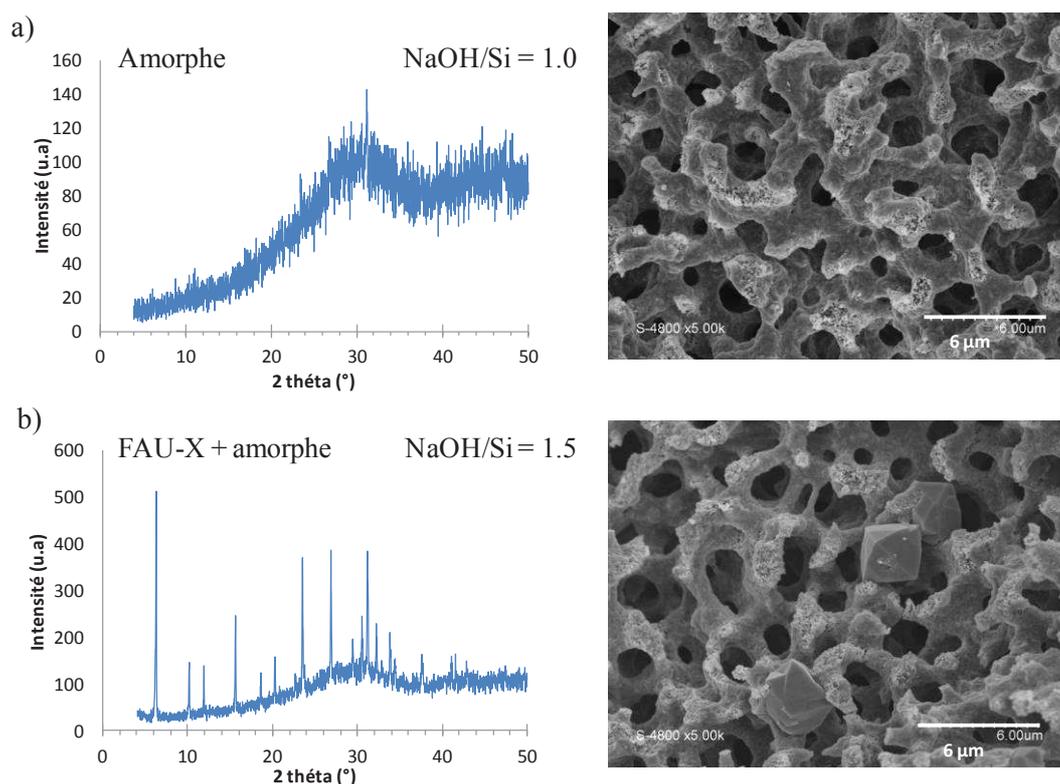
Nous avons aussi regardé l'influence de la quantité de soude dans cette synthèse.

#### 5.4.2 Influence de la quantité de soude dans la synthèse du monolithe FAU-X

L'étude de l'alcalinité dans la transformation en FAU-X a été effectuée sur le monolithe M19 à 80°C pendant 24 h en faisant varier le rapport de NaOH/Si : 2,03, 1,50 et 1.

Les résultats pour le rapport NaOH/Si = 2,03 ont été vu précédemment. Pour les autres, le protocole de synthèse est le suivant :

*Pour un monolithe silice/alumine (Al/Si = 0,81) de 450 mg, deux solutions ont été préparées avec respectivement 0,114 g et 0,170 g de soude pour 3,273 g d'eau pour les rapports NaOH/Si de 1,0 et 1,5. Ces solutions ont servi à imprégner les monolithes silice/alumine qui ont été portés à 80°C pendant 24 h, puis lavés, séchés et calcinés à 550°C pendant 8 h.*



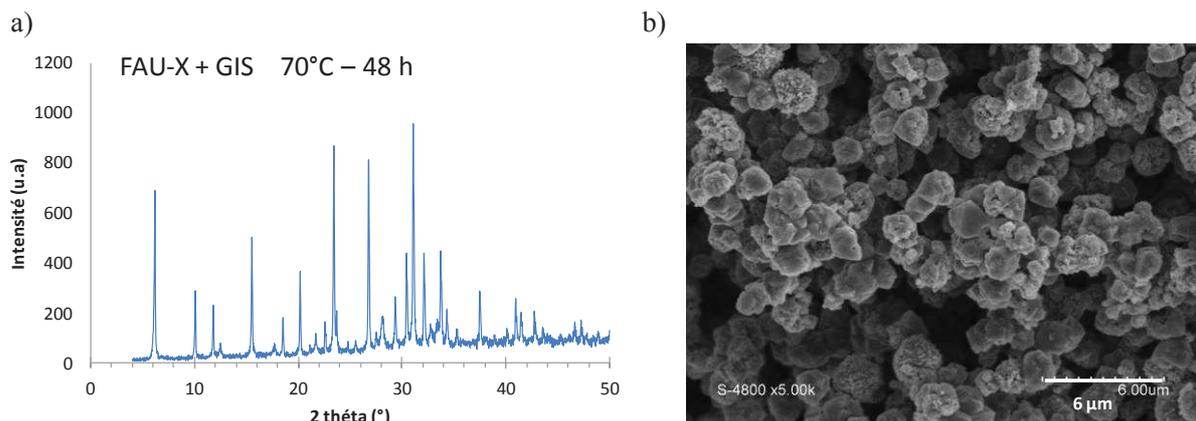
**Figure 5.14.** Diffractogrammes des RX et images MEB des monolithes obtenus après transformation du monolithe silice/alumine (Al/Si = 0,81) en solution sodique de rapports NaOH/Si de 1 (a) et de 1,50 (b) à 80°C pendant 24 h

En diminuant la quantité de soude, un monolithe stable mais amorphe a été obtenu pour un rapport NaOH/Si de 1 (fig. 5.14) et un monolithe entier mais fissuré pour un rapport

de 1,50. La quantité de soude n'est pas suffisante pour former la FAU-X comme il avait été montré pour la synthèse pseudomorphique des billes de FAU-X où un minimum de  $\text{NaOH/Si} = 2,03$  avait été trouvé, en accord avec les conditions minimales de synthèse de la FAU-X en solution ( $2,02 < \text{NaOH/Si} < 4,8$ ).

#### 5.4.3 Influence d'une étape de mûrissement

Comme nous l'avons vu précédemment, pour la synthèse du monolithe LTA (chapitre 4), ajouter une étape de mûrissement à basse température est favorable pour éviter que les cristaux poussent dans la macroporosité et ainsi former des cristaux plus petits dans le squelette du monolithe qui permettrait de le stabiliser. Nous avons donc effectué à partir du monolithe silice/alumine M19 ( $\text{Al/Si} = 0,81$ ) une première étape de mûrissement à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 h, suivie d'une étape de croissance à  $70^\circ\text{C}$  pendant 48 h pour un rapport  $\text{NaOH/Si} = 2,03$ .



**Figure 5.15.** Diffractogramme des RX (a) et image MEB (b) du monolithe FAU-X obtenu par transformation du monolithe silice/alumine ( $\text{Al/Si} = 0,81$ ) à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 h puis  $70^\circ\text{C}$  pendant 48 h

Le diffractogramme des RX (figure 5.15 a) montre que la structure FAU s'est formée avec des traces de GIS. L'image MEB (fig. 5.15 b) montre que l'ajout d'une étape de mûrissement permet d'obtenir une taille uniforme des cristaux de FAU-X entre 1 et 2 microns, mais ceux-ci ont poussé encore dans la macroporosité, ce qui entraîne une fragilité du monolithe. Une durée de cristallisation plus courte devrait être essayée.

L'étape de mûrissement à  $40^\circ\text{C}$  permet d'obtenir de plus petits cristaux de 1-2 microns, contre  $5\ \mu\text{m}$  pour la synthèse à  $70^\circ\text{C}$  pendant 48 h (sans mûrissement). Comme pour la synthèse des monolithes LTA, une étape de mûrissement est bénéfique pour l'obtention de

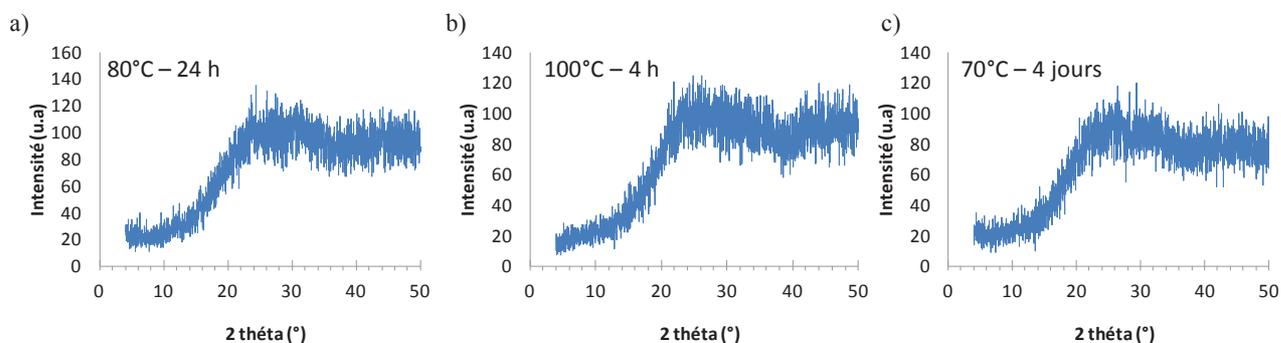
plus petits cristaux. L'influence du temps de mûrissement et de la température de cristallisation est absolument à effectuer pour avoir la chance d'obtenir des monolithes FAU-X présentant des petits cristaux seulement dans le squelette. Cette étude devra être entreprise à partir de différents monolithes silice/alumine avec  $0,25 < \text{Al/Si} < 0,81$ .

#### 5.4.4 Transformation avec ajout du surfactant organosilane ODTA

Une autre façon de contrôler la croissance des cristaux de FAU-X est d'ajouter des molécules organiques comme un surfactant organosilane<sup>139</sup> le 3-(triméthoxysilyl)propyloctadecyldiméthylammonium chloride (ODTA) ou des ammoniums quaternaires comme le tétraméthylammonium<sup>140</sup>.

Inayat et al.<sup>139</sup> ont montré que l'utilisation du surfactant organosilane le 3-(*triméthoxysilyl*)propylhexadecyldiméthylammonium chloride (TPHAC) entraînait la formation de nanofeuillets de 100 nm de FAU-X mésoporeux. Un gel, synthétisé avec les rapports molaires :  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,5 \text{ Na}_2\text{O} : 3 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O} : 0,06 \text{ TPHAC}$  ( $\text{NaOH/Si} = 2,3$  ;  $\text{Al/Si} = 0,67$  ;  $\text{TPHAC/Si} = 0,02$ ) a subi un mûrissement de 24 h à 25°C et une cristallisation à 75°C pendant 4 jours.

Le surfactant organosilane commercial ODTA utilisé dans la synthèse des monolithes LTA (chap. 4) a été ajouté à la synthèse des monolithes FAU-X. Le monolithe silice/alumine de départ est celui avec un  $\text{Al/Si} = 0,81$  et la quantité d'ODTA a été choisie équivalente à celle utilisée pour la synthèse des monolithes mésoporeux LTA, soit  $\text{ODTA/Si} = 0,08$ . Ceci nous donne des rapports molaires de :  $\text{NaOH/Si} = 2,03$  ;  $\text{Al/Si} = 0,81$  et  $\text{ODTA/Si} = 0,08$ . Cette synthèse a été réalisée à trois températures de cristallisation différentes : 80°C pendant 24 h, 100°C pendant 4 h et 70°C pendant 4 jours.



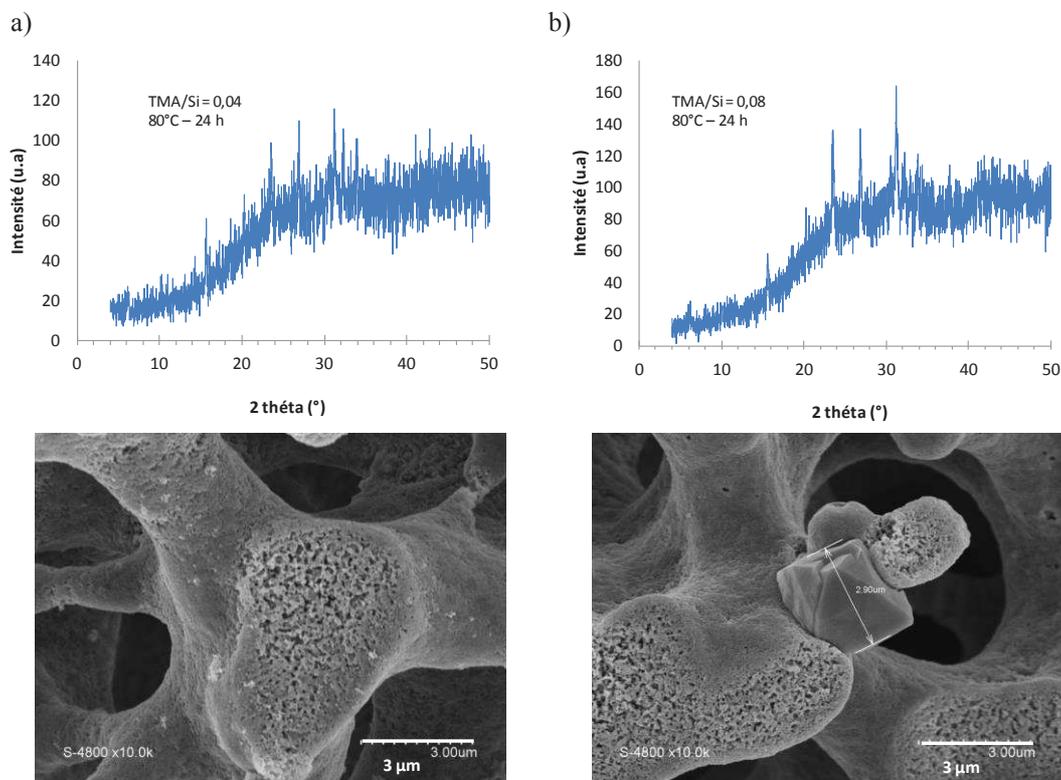
**Figure 5.15.** Diffractogrammes des RX des matériaux obtenus après transformation du monolithe silice/alumine ( $\text{Al/Si} = 0,81$ ) avec un rapport  $\text{ODTA/Si}$  de 0,08 à 80°C 24 h (a) 100°C 4 h (b) et 70°C 4 jours (c)

Les diffractogrammes RX montrent que pour ces trois synthèses, les monolithes obtenus sont amorphes. Le surfactant organique ODTA ralentit énormément la cristallisation de la zéolithe. Il pourrait être intéressant d'effectuer le même traitement à plus haute température, et plus longtemps (100°C - 4 jours par exemple) et de regarder l'effet d'une étape de mûrissement. Une deuxième option serait de diminuer la quantité et d'utiliser un rapport de 0,02 pour se mettre dans les mêmes conditions que dans la littérature<sup>139</sup>.

#### 5.4.5 Transformation avec ajout de TMABr

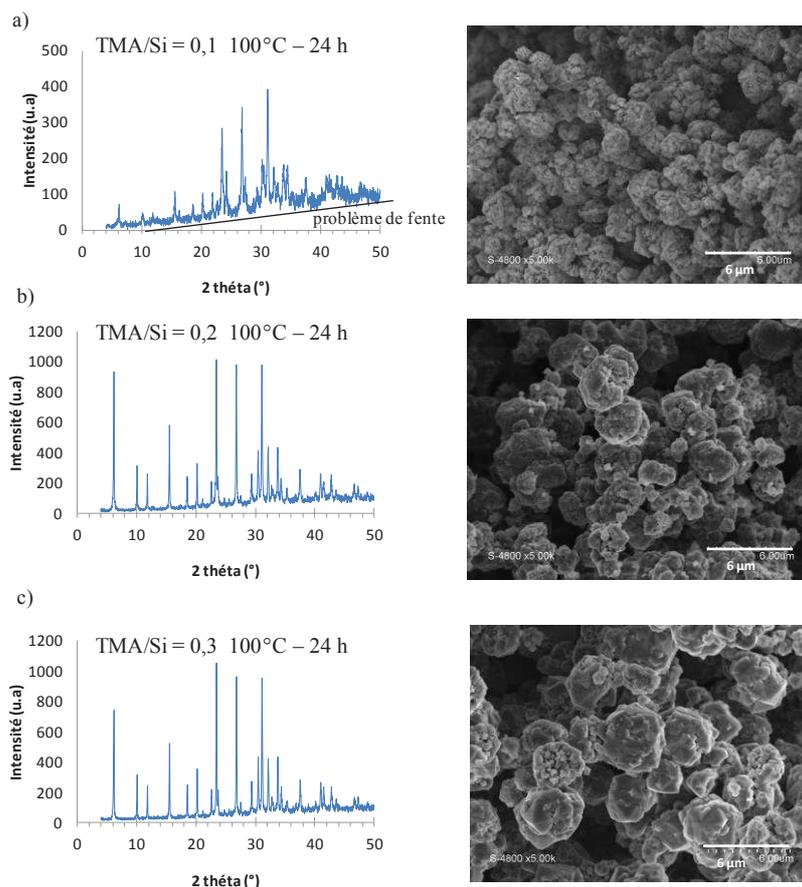
Holmberg et al.<sup>140</sup> ont montré que l'ajout de bromure tétraméthylammonium (TMABr) lors de la synthèse de la FAU-Y permettait l'obtention de nanocristaux. Leur synthèse, faite dans les proportions 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4,35 SiO<sub>2</sub> : 2,40(TMA)<sub>2</sub>O(2OH) : 1,2(TMA)<sub>2</sub>O(2Br) : 0,048Na<sub>2</sub>O : 249 H<sub>2</sub>O (Na/Si = 0,022 ; OH/Si = 1,1 ; Al/Si = 0,46 ; TMA/Si = 1,65) et à 100°C pendant 54 h conduit à la formation de cristaux de FAU-Y d'environ 40 nm.

Dans un premier temps, nous nous sommes placés à des rapports TMABr/Si de 0,04 et 0,08 inférieurs à ceux de Holmberg<sup>140</sup>. Nous avons donc ajouté du TMABr à la synthèse des monolithes silice/alumine (Al/Si = 0,81).



**Figure 5.16.** Diffractogrammes des RX et images MEB des monolithes obtenus après transformation du monolithe silice/alumine (Al/Si = 0,81) avec un rapport TMA/Si de 0,04 (a) et de 0,08 (b) à 80°C pendant 24 h

L'ajout de TMABr a entraîné un ralentissement de formation de la FAU-X. Pour les deux rapports de TMABr, des monolithes quasiment amorphes sont obtenus (des pics FAU sont présents mais de très faibles intensités) tandis que dans les mêmes conditions, sans ajout de TMABr, nous avons une transformation complète en FAU-X. Des synthèses à plus haute température (100°C) ont été effectuées avec des rapports TMABr/Si supérieurs (0,1 0,2 et 0,3) (figure 5.16 b).



**Figure 5.17.** Diffractogrammes RX et images MEB des matériaux obtenus après transformation du monolithe silice/alumine ( $Al/Si = 0,81$ ) un rapport TMA/Si de 0,1 (a) 0,2 (b) et 0,3 (c) à 100°C-24 h

A 100°C, tous les monolithes sont transformés en FAU-X. Le peu d'échantillon utilisé pour les DRX donnent parfois des déviations de la ligne de base qui les rend inexploitable comme pour le rapport TMA/Si = 0,1. Néanmoins, les images MEB (figure 5.17) montrent que tous les monolithes sont transformés en cristaux, et que la cristallisation de la FAU-X se fait par agrégation de cristaux nanométriques conduisant à des agrégats de taille micrométrique. La taille des agrégats augmente avec la quantité de TMABr de 2 à 4 microns pour un TMABr/Si de 0,1 à 0,3. Les cristaux ont poussé dans la macroporosité des

monolithes, les rendant instables. Le TMABr empêche la formation de la FAU-X à basse température et augmente la vitesse de cristallisation à haute température.

L'addition de TMABr permet la formation de nanocristaux qui s'agrègent en particules de 2  $\mu\text{m}$ . Une fois les conditions de mûrissement et de cristallisation trouvées, il sera intéressant d'ajouter du TMABr (TMA/Si = 0,1) pour créer des nanocristaux et donc de la mésoporosité.

**Tableau 5.2** Récapitulatif des monolithes obtenus à partir de monolithes silice/alumine

Monolithe de départ	Al/Si	NaOH/Si	Conditions	Structure	Si/Al (EDX)	Taille cristaux	Monolithe	
M21	1,07	2,03	70°C 24 h	80% LTA 20 % FAU		500 nm	Stable	
M22			100°C 24 h	55% LTA 45 % FAU		700 nm / 1 µm		
M23	0,81		70°C 24 h	Amorphe + FAU		3 µm		
M24			100°C 24 h	FAU-X		0,5 µm		
M25	0,37		70°C 24 h	FAU-X	1,16	1,5 µm	S'effrite	
M26			100°C 24 h	20% LTA 80% FAU	1,091	3 µm		
M27			70°C 48 h	FAU-X + GIS		5 µm		
M28	0,81		80°C 24 h	FAU-X	1,324	2-5 µm		
M29			1,5	80°C 24 h	Amorphe			Squelette
M30			1,0	80°C 24 h	Amorphe + FAU-X			4 µm
M31		40°C 24 h + 70°C 48 h	FAU-X + GIS	1,291	1-2 µm			
M32		ODTA (0,08) 80°C 24 h	Amorphe		squelette			
M33		ODTA (0,08) 100°C 4 h	Amorphe		Squelette			
M34		ODTA (0,08) 70°C 4 jours	Amorphe		Squelette			
M35	TMA 0,04 80°C 24 h	Amorphe		Squelette + 3 µm				
M36	TMA 0,08 80°C 24 h	Amorphe		Squelette + 3 µm				
M37	TMA 0,1 100°C 24 h	FAU-X		2 µm				
M38	TMA 0,2 100°C 24 h	FAU-X		3 µm				
M39	TMA 0,3 100°C 24 h	FAU-X		4 µm				

### 5.5 Conclusion sur la synthèse de monolithe FAU

Dans ce chapitre, nous avons essayé de réaliser des monolithes à base de FAU-X. Cette synthèse est rendue difficile par le besoin en forte basicité. Pour pallier à ce problème, nous avons montré qu'utiliser un monolithe silice/alumine comme précurseur de cristallisation était une idée innovante et intéressante. En effet, ce matériau présente l'avantage d'avoir une dissolution plus faible et donc de pouvoir rester stable malgré la forte basicité qui entraîne une dissolution trop rapide des monolithes siliciques de départ. De plus, l'aluminium présent dans le matériau est suffisant pour permettre la cristallisation en FAU-X.

En contrôlant la quantité d'aluminium dans le monolithe de départ, nous avons pu mettre au point des monolithes stables présentant des phases mixtes FAU/LTA dans le squelette (Tableau 5.2) et synthétiser un monolithe macroporeux stable LTA/FAU dans les proportions d'environ 50/50 qui est innovant et qui permet d'entrevoir la capture d'ions radioactifs strontium et césium simultanément.

Nous avons également trouvé les rapports molaires en réactifs (Si, Al, Na) nécessaires pour l'obtention d'une phase FAU-X pure. En revanche, nous n'avons pas réussi à avoir une bonne stabilité des monolithes FAU-X résultants, dû au fait que les cristaux de zéolithe FAU-X formés sont beaucoup trop gros ( $> 2 \mu\text{m}$ ) et se forment à l'intérieur de la macroporosité.

Dans le diagramme ternaire, nous pouvons donc ajouter les points d'obtention des phases LTA pures (■), des phases mixtes LTA/FAU (■) et des phases pure FAU (●) (figure 5.18).

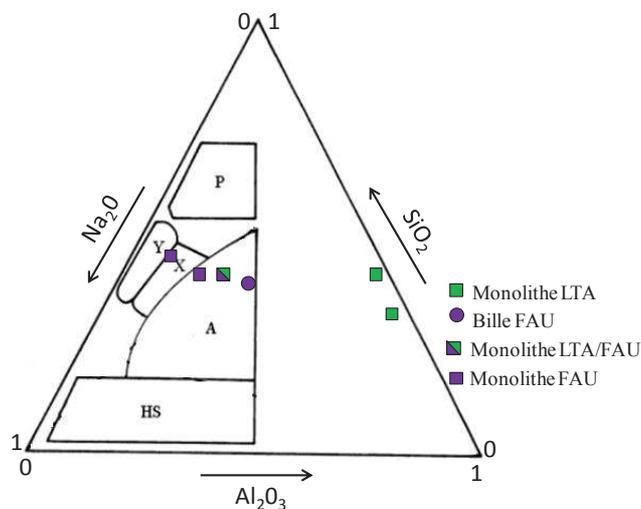


Figure 5.18. Diagramme ternaire d'obtention des zéolithes selon les rapports  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

Pour les monolithes FAU-X, on voit que l'on se situe dans le domaine d'existence de la phase FAU-X obtenue à partir de solution. Les rapports molaires à garder sont donc  $\text{NaOH/Si} = 2,03$  et  $0,37 < \text{Al/Si} < 0,81$ . Des études sur le temps de cristallisation à  $70^\circ\text{C}$  sont à effectuer avec le monolithe silice/alumine M20 ( $\text{Al/Si} = 0,37$ ) ainsi que l'ajout des temps de mûrissement. Tout au long de ce chapitre, nous avons montré qu'une étape de mûrissement à  $40^\circ\text{C}$  permettait d'avoir de plus petits cristaux homogènes, que des hautes teneurs en Al empêchaient la formation de la FAU à basse température ainsi que l'ajout de TMABr, et que les hautes températures et hautes teneurs en TMABr favorisaient la croissance des cristaux. Le TMABr apparaît intéressant en faible quantité et haute température pour former des agrégats de nanoparticules.

Plus généralement, ces travaux ont l'avantage d'ouvrir des perspectives pour la synthèse de toutes les zéolithes sous forme monolithique par transformation pseudomorphique. Deux points étaient jusque-là des freins: la forte basicité pour la synthèse de certaines (FAU-Y, Chabazite ...) et la nécessité d'incorporer de l'aluminium pour d'autres (ZSM-5 ...) <sup>96</sup>. L'utilisation de monolithes silice/alumine comme monolithes de départ à la place des monolithes siliciques ouvre la possibilité de réaliser ces nouvelles synthèses.





Chapitre 6 :

Piégeage des ions

Strontium et Césium en flux  
continu



L'application de nos monolithes pour le piégeage des ions en flux fait l'objet d'un article en cours de rédaction pour le piégeage du  $\text{Sr}^{2+}$  par les monolithes LTA. N'ayant pas eu le temps suffisant pour la rédaction de ce chapitre en français, il sera essentiellement composé par la publication en question. Puis, les essais de piégeage simultané avec le monolithe mixte LTA/FAU-X M22 seront présentés.

Dans la publication en cours de rédaction, le monolithe M0 reste le monolithe de référence LTA composé de microcristaux. Le monolithe LTA M1 correspond au monolithe LTA M3 du chapitre 5 qui est composé de nanocristaux de LTA et qui a été synthétisé en deux étapes (40°C 20 h – 70°C 24 h). Le monolithe LTA M2 correspond au monolithe LTA M11-ODTA du chapitre 5 de la thèse et est synthétisé en deux étapes (40°C 20 h – 100°C 4 h) avec une quantité ODTA/Si = 0,08. Enfin, le monolithe M3 est un monolithe silice/alumine qui correspond au monolithe M18 du chapitre 5 de la thèse obtenu à 40°C pendant 20 h.

Les figures du « supporting information » de la publication en préparation sont notées Fig S6.n et ont été mises à la fin de la publication.

# LTA Zeolite Monoliths with Hierarchical Trimodal Porosity as Highly Efficient Microreactors for Strontium Capture in Continuous Flow

Bilel Said<sup>1</sup>, Agnes Grandjean<sup>2</sup>, Yves Barre<sup>2</sup>, Franck Tancret,<sup>3</sup> Francois Fajula<sup>1</sup>, Anne Galarneau<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-Université de Montpellier-ENSCM, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France

<sup>2</sup>CEA, DEN, DTCD, *Laboratoire des Procédés Supercritiques et Décontamination*, F-30207 Bagnols sur Ceze, France

<sup>3</sup> Université de Nantes, Institut des Matériaux de Nantes – Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502, Polytech Nantes, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

## ABSTRACT

LTA zeolite monoliths (6 mm diameter, 3 cm length) featuring a hierarchical trimodal network of micro-/meso- and macropores (obtained by either controlling the nucleation step of LTA crystallization into nanocrystals or by creating mesopores into micronic crystals by using organosilane surfactant) were used for strontium capture in aqueous medium. LTA monoliths were compared to other LTA zeolite architectures: LTA microcrystals, commercial LTA beads and bimodal micro-/macroporous LTA zeolite monoliths. In batch mode, the presence of mesopores allowed to increase remarkably by a factor 15 the diffusion of ions, whereas macropores had no influence on ions transport. In flow mode, only LTA monoliths featuring flow-through macropores proved suitable as microreactors. The trimodal LTA monoliths were 1000 times more efficient than packed-beds of LTA beads, and 4 times than bimodal (micro-/macroporous) LTA monoliths due to higher rates of diffusion. Trimodal LTA monoliths were able to treat efficiently 4 L of Sr<sup>2+</sup> solution (10 mg L<sup>-1</sup>) with 1 mL of material at a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup> (or 1 m h<sup>-1</sup>); *ie.* 4200 bed volumes (BV) were efficiently treated at a flow rate of 34 BV h<sup>-1</sup>, with no Sr<sup>2+</sup> detectable by ionic-chromatography in the

effluent. This result highlights the fact that the multiscale pore architecture engineering of an adsorbent is crucial for process intensification: macropores allow uniform mass transport of solutions with low pressure drop while the generation of mesopores in zeolites leads to faster ionic transport and more efficient crystal use in cation-exchange processes, both in batch and flow modes.

**Keywords:** Zeolite A; hierarchical zeolite; monolith; ion diffusion; nuclear wastewater treatment; strontium removal

## 6.1 Introduction

Our approach foresees developments in the use of nanozeolites in microreactor design and their impact as continuous flow devices for the purification of wastewater. Shaping LTA in a single as monolith for flow applications and process intensification is a veritable challenge. Na-LTA ( $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) with a molar ratio of  $\text{Si}/\text{Al} = 1$  features the highest aluminum content possible in tetrahedral aluminosilicate frameworks. LTA zeolite contains the maximum number of cation-exchange sites, and thus the highest exchange capacities ( $5.4 \text{ meq g}^{-1}$ ). Cation-exchange properties of LTA zeolite are mainly industrially exploited in water softening to trap  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations. The largest use for LTA zeolite is the laundry detergent market. By removing the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations, LTA zeolite enhances detergents efficiency and avoid the ecosystem damage caused by polyphosphates, which were formerly used<sup>141</sup>. The unique ion-exchange properties of LTA can be used for cleaning up wastewater coming from different industries as petrochemical activities such as oil extraction and its subsequent refining processes by removing the heavy metal ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  present in this type of wastewater. LTA zeolites can also serve to traces determination of the same heavy metals as preliminary preconcentration systems<sup>109</sup>. LTA have been also used for desalination purpose of aqueous solution containing  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ <sup>142</sup>.

LTA zeolites have also great potentiality to clean wastewater of nuclear industry and decontaminate radioactive effluents. The challenge in nuclear wastewater treatment or nuclear water contamination is to develop an inorganic material, stable under irradiation, easy to handle, able to trap selectively, efficiently and rapidly in continuous flow radioactive species in low concentration ( $10 - 100 \text{ ng L}^{-1}$ ) contained in wastewater of different compositions, including seawater. Sandbags of zeolites were dropped into the seawater near the power plant to adsorb radioactive  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  present in high levels after the Fukushima nuclear disaster (March 11, 2011). The alumino-silicate structures of these zeolites are extremely durable and

resistant to radiation. Additionally, once they are loaded with trapped nuclear products, the zeolite-waste combination can be hot pressed into an extremely durable ceramic form, that greatly reduces its hazard compared to conventional reprocessing systems. Na-LTA zeolite is one of the most promising materials for radioactive  $^{90}\text{Sr}$  removal without pH adjustment, as it possesses a high ion-exchange capacity of  $5.4 \text{ meq g}^{-1}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  ( $236 \text{ mg g}^{-1}$ ), and a high  $\text{Sr}^{2+}$  selectivity:  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ , and LTA zeolites maintain their cation-exchange capacity over a larger range of pH ( $6 < \text{pH} < 13$ ). However, cation-exchange capacity of Na-LTA decreases with an increase of  $\text{Na}^+$  concentrations<sup>143</sup>.

Besides zeolites promising materials have been developed to trap  $^{90}\text{Sr}$  as SrTreat® based on layered sodium nonatitanate ( $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20,x} \text{H}_2\text{O}$ )<sup>144,145</sup> and sodium titanosilicate<sup>146</sup>, all of them demonstrating advantages and drawbacks as shown below. Sodium titanosilicates feature a high exchange capacity for  $\text{Sr}^{2+}$  over a wide range of pH ( $2 < \text{pH} < 12$ ), but it has been shown that it is most effective at high  $\text{Sr}^{2+}$  concentration ( $> 500 \text{ mg Sr L}^{-1}$ ) with a capacity of 1.8 and  $4 \text{ meq g}^{-1}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  concentration of 500 and  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively<sup>146</sup>. SrTreat® has a high cation-exchange capacity ( $4.1 \text{ meq g}^{-1}$ ) and maintains its activity in the presence of high amounts of  $\text{Na}^+$  ( $2 \text{ mol/L}$ ), but is less effective at pH below 10-11 and requires pH adjustment. Nonatitanates are sensitive to the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  cations with a selectivity:  $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ \gg \text{Cs}^+$ . LTA zeolites and sodium nonatitanates appear therefore as the best materials to treat nuclear effluents featuring low Sr concentrations.

Performances of LTA zeolites and sodium nonatitanates<sup>143</sup> (previously synthesized by some of us) have been compared in batch. For a  $\text{Sr}^{2+}$  solution of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , the  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption capacity at pH 9 of sodium nonatitanate was equivalent to that of Na-LTA zeolite ( $4.2 \text{ meq g}^{-1}$ ) and decreased similarly from 4.2 to  $1 \text{ meq g}^{-1}$  when  $\text{Na}^+$  concentration was increased from 0 to  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectively. A capacity of  $2 \text{ meq g}^{-1}$  for both materials was obtained at a  $\text{Na}^+$  concentration of  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$ , as usually encountered in seawater. For low  $\text{Sr}^{2+}$  concentration of  $10 \text{ ng L}^{-1}$  ( $66 \text{ kBq L}^{-1}$ ), both materials absorb selectively  $^{90}\text{Sr}$  radionuclides in low-saline concentration ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ ). Then  $\text{Na}^+$  concentration was increased, the uptake capacity of Na-LTA decreased, whereas nonatitanate showed a constant uptake until  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ . However, in presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0.067 \text{ g L}^{-1}$ ), Na-LTA zeolite was more selective towards  $^{90}\text{Sr}$  than sodium nonatitanate with a decrease of radioactivity from  $77 \text{ kBq L}^{-1}$  to 3.4 and  $8.5 \text{ kBq L}^{-1}$  for Na-LTA and nonatitanate, respectively. LTA zeolites and nonatitanates are therefore both suitable for  $\text{Sr}^{2+}$  capture in low concentrations, but with

different specificities for both materials: LTA for low  $\text{Na}^+$  concentration in a wide range of pH ( $6 < \text{pH} < 13$ ) and nonatitanates for low  $\text{Ca}^{2+}$  concentration with  $\text{pH} > 9$ .

Both materials are commonly present as powders or pellets formed by aggregation of micronic crystals, which give rise to diffusion limitations in continuous flow processes. Beads of SrTreat® are used in industrial columns. In the lab scale, packed-bed columns of SrTreat® (bed volume 0.5 mL, bed height 2.5 cm, 0.30-0.85 mm particle size) were able to treat 1000 bed volumes (BV) at flow rate 16-26  $\text{BV h}^{-1}$  for the removal of  $^{90}\text{Sr}$  ( $7.4 \text{ GBq L}^{-1}$ , pH 10,  $2.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ )<sup>144</sup>. However a decrease of decontamination was noticed within time due to ions diffusion limitations<sup>144</sup>. Packed-bed columns of LTA (bed volume 3.5 mL, bed height 4.5 cm, 0.25-0.38 mm particle size,  $\text{Sr}^{2+} 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) have shown an ions uptake decrease with the increase of flow rate (89 BV treated at  $40 \text{ BV h}^{-1}$  and 42 BV treated at  $82 \text{ BV h}^{-1}$ ) revealing a system dominated by external diffusion limitation<sup>147</sup>. As an alternative to powders or pellets, we have previously developed hierarchical LTA zeolite monoliths (micro-/macropores), synthesized by pseudomorphic transformation of silica monoliths, which feature flow through macropores to allow effective aqueous solution transport. These LTA monoliths (first generation) featured a skeleton built by an aggregation of micronic crystals (1 micron)<sup>27</sup>. LTA monoliths (bed volume 0.7 mL, bed height 2.6 cm) were able to treat 2700 bed volumes (BV) at flow rate  $12 \text{ BV h}^{-1}$  ( $\text{Sr}^{2+} 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) and 1500 BV at  $57 \text{ BV h}^{-1}$ . The decrease in BV efficiently treated then increasing flow rate revealed some diffusion limitations. It is therefore of prime importance to enhance cations diffusion into these promising materials to increase their efficiency of ions capture in flow processes.

In the case of molecules, it has been shown that the creation of mesoporosity in zeolites, leading to hierarchical zeolites, increases the diffusion of molecules<sup>148,149</sup>. To examine the role of mesoporosity on cations diffusion in continuous flow, we have devoted large efforts to succeed in the synthesis of trimodal hierarchical LTA monoliths (micro-/meso-/macroporous) by controlling aging and crystallization steps of the zeolite during the pseudomorphic transformation<sup>150</sup>.

In the present study, two of these LTA monoliths (second generation) featuring a hierarchical trimodal porosity (micro-/meso-/macropores), so an additional mesoporosity (either generated by an aggregation of nanocrystals or by organic-templated micronic crystals) in comparison to LTA monoliths (first generation) were studied in batch and flow processes for  $\text{Sr}^{2+}$  removal, in order to evaluate the role of materials architecture on ions diffusion. The size of the monoliths (6 mm diameter, 3 cm length) was chosen in accordance to catalysis

results to prevent external diffusion limitation<sup>24</sup>. Their performances were compared with those of different materials: Na-LTA micronic crystals (5 microns), commercial Na-LTA (500 nm crystals aggregated with binders into 3 mm beads or crushed into 100-300 microns particles), LTA-monolith (first generation) (with no mesoporosity) and mesoporous silico-aluminate monolith (with no microporosity).

### 6.2. Experimental

#### 6.2.1 Silica monolith synthesis

First, tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich) (20 g) is left at -19°C for 1 h. In parallel, water (24.560 g) and then (2.313 g) nitric acid (68%) are added in a 100 mL Erlenmeyer. The mixture is stirred 5 min at room temperature. Polyethylene oxide (PEO 20 kDa) (2.534 g) is added to the mixture and stirred at room temperature until having complete dissolution of the polymer. The mixture is left 10 min at -19°C in the freezer to cool down the solution without freezing. The flask is then placed in an ice bath and stirred. TEOS (coming from the freezer) is directly added to the slurry and the solution is stirred for 30 min. The final composition of the mixture in molar ratio is: 1 Si / 0.60 EO unit / 0.26 HNO<sub>3</sub> / 14.21 H<sub>2</sub>O. Polyvinyl chloride (PVC) tubes of 8 mm diameter and 10 cm length are closed on one side with a cap, sealed with parafilm and kept at -19°C in the freezer. The tubes are taken from the freezer and filled with the mixture of the ice bath. The tubes are then closed by caps and sealed with parafilm and left in water bath at 40°C for 3 days. The phase separation and the sol-gel process take place during this time. Monoliths are then removed from the tube molds and placed in 1 L water bath at room temperature. Water is changed every 30 minutes until reaching a neutral pH. The monoliths are then immersed in 1 L aqueous ammonia (0.1 M) in a polypropylene bottle and left in an oven at 40 °C for 1 day. Resulting monoliths are placed in a water bath and water is changed every 30 min until neutral pH. The monoliths are then dried at room temperature during 4 days and calcined at 550°C for 8 h under air to totally remove remaining PEO. The resulting monoliths feature 6 mm diameter, 10 cm length and weight 80 mg/cm. They can be cut at the desired length with a knife. Silica Monoliths (10 nm pore size, 700 m<sup>2</sup>/g, V<sub>mes</sub> ~ 1 mL/g, V<sub>macro</sub> ~ 2 mL/g) feature a flexural strength of 0.96 MPa and a compressive strength of 2.67 MPa for a density of 0.28 g/cm<sup>3</sup>.

#### 6.2.2 Synthesis of Monolith-LTA nanocrystals (M1)

The synthesis composition is given for a calcined silica monolith of 5 cm length and 6 mm diameter (400 mg). First, a seeding-gel is prepared. 0.46 g of NaOH is dissolved in 47.46

g of water. 3.9 g of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH 20 wt.%) is added, and the mixture is stirred for 10 min at room temperature. Then the magnetic stirring bar is removed and the mixture is stirred vigorously at 1000 rpm. 5.3 g of Aerosil is added gradually and the agitation is kept 1 h. Then, the solution is put on an autoclave and aged at 100 °C for 16 h. The obtained solution is kept at 4 °C.

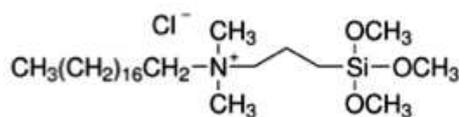
It is to notice that TPAOH is added in the synthesis gel to favor the formation of small crystals and allow a higher homogeneity in the crystals size distribution. TPAOH does not act as a template in LTA synthesis as for MFI synthesis, for instance, which occurs at lower amount of Al ( $\text{Al/Si} < 0.14$ ) and higher temperature ( $125 < T < 195$  °C). Quaternary ammonium cations are well-known to favor the formation of homogeneous nanocrystals in many high alumina zeolites synthesis, more probably by a charge density mismatch effect as reported recently<sup>151</sup>.

Secondly, a solution is prepared under stirring with 0.037 g of NaOH, 1.389 g of sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ) and 3.828 g of water. After dissolution, 0.251 g of the previous seeding-gel is added and the mixture is stirred until dissolution of the gel. A calcined silica monolith is placed on the bottom of an autoclave and is totally impregnated with the solution. The molar composition of the system is: 1  $\text{SiO}_2$ / 0.14 NaOH/ 2.54  $\text{NaAlO}_2$ / 32  $\text{H}_2\text{O}$ / 0.004 TPAOH. The autoclave is placed in an oven at 40 °C for 20 h and then at 70 °C for 24 h. Monolith is then recovered and put in a water bath at room temperature. Water is changed every 30 min until reaching a neutral pH. Monolith is then dried at 80 °C for 1 day and calcined at 550°C for 8 h under air.

The obtained monolith has a composition of  $\text{Na}_{1.07}\text{SiAl}_{1.11}$  or  $\text{Na}_{13}\text{Si}_{12}\text{Al}_{13}\text{O}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  measured by chemical analysis, leading to a theoretical exchangeable  $\text{Na}^+$  of 5.6 mmol  $\text{g}^{-1}$ . The material features an excess of Na and Al in comparison to LTA formulation. We can propose that this material has the following composition:  $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{NaAlO}_2$ . If only  $\text{Na}^+$  cations of LTA are exchangeable, the theoretical exchangeable  $\text{Na}^+$  would decrease to 5.2 mmol  $\text{g}^{-1}$ . In the dehydrated state, the composition of the monolith will be 95 wt% of LTA. The weight of the monolith increases from 80 to 200 mg  $\text{cm}^{-1}$  due to the incorporation of aluminum in the silica monolith preserving the same external geometry. The mixture composition was  $\text{Na}_{2.75}\text{SiAl}_{2.6}$  and the final composition in the material is  $\text{Na}_{1.07}\text{SiAl}_{1.11}$ ; half of sodium aluminate does not participate to the material formation.

## 6.2.3 Synthesis of organic-templated Monolith-LTA (M2)

Mesoporosity has been successfully added in LTA microcrystals (3-4 microns) by the group of Ryoo<sup>19</sup> by adding a surfactant organosilane, named 3-(trimethoxysilyl) propylhexadecyldimethylammonium chloride in the synthesis of the zeolite in solution resulting in mesoporous volumes as high as 0.42 mL g<sup>-1</sup> and mesopore diameters around 10 nm. Such strategy has been applied to the synthesis of LTA Monoliths. A surfactant organosilane named 3-(trimethoxysilyl) propyloctadecyldimethylammonium chloride (OTDA) (Scheme 1) was added into the previous synthesis.



**Scheme 6.1.** 3-(Trimethoxysilyl)propyloctadecyldimethylammonium chloride (OTDA)

The synthesis composition is given for a calcined silica monolith of 5 cm length and 6 mm diameter (400 mg). A solution containing 0.037 g of NaOH, 1.389 g of sodium aluminate (NaAlO<sub>2</sub>) and 3.828 g of water is prepared. After dissolution, 0.251 g of the previous seeding-gel is added and the mixture is stirred until dissolution of the gel. Then 0.368 g of the solution of the organosilane surfactant ODTA (commercial solution 72 wt% OTDA in methanol, Aldrich) is added to the mixture and quickly shaken (around 10 s) to avoid precipitation. The calcined silica monolith is placed on the bottom of an autoclave and is totally impregnated with the solution. The molar composition of the system is: 1 SiO<sub>2</sub>/ 2.54 NaAlO<sub>2</sub>/ 32 H<sub>2</sub>O/ 0.14 NaOH/ 0.004 TPAOH / 0.08 OTDA. The autoclave is placed in an oven at 40 °C for 20 h and then at 100 °C for 4 h. Monolith is then recovered and put in a water bath at room temperature. Water is changed every 30 min until reaching a neutral pH. Monolith is then dried at 80 °C for 1 day and calcined at 550°C for 8 h under air.

Chemical analysis estimated by EDX of this monolith was: 10.85 at% Na, 14.39 at% Si, 13.64 at% Al, corresponding to Na<sub>0.75</sub>SiAl<sub>0.95</sub> or Na<sub>9</sub>Si<sub>12</sub>Al<sub>11.4</sub>. A lower amount of Na was incorporated in the monolith in comparison to the previous synthesis LTA-Monolith (M1). If the same amount of oxygen and water are present in this sample in comparison to LTA formulation, the cation-exchange capacity of Na<sup>+</sup> for LTA-Monolith M2 can be estimated as 5.5 meq g<sup>-1</sup>.

#### 6.2.4 Synthesis of Alumino-silicate Monolith (M3)

In order to determine the efficiency of LTA zeolites in cation-exchange, a mesoporous amorphous alumino-silicate monolith was prepared for comparison. The composition of the synthesis medium was the same as for monolith M1, but no increase in temperature at 70°C was performed to avoid zeolite crystallization. The synthesis composition is given for a calcined silica monolith of 5 cm length and 6 mm diameter (400 mg). A solution containing 0.037 g of NaOH, 1.389 g of sodium aluminate (NaAlO<sub>2</sub>) and 3.828 g of water is prepared. After dissolution, 0.251 g of the previous seeding-gel is added and the mixture is stirred until dissolution of the gel. The molar composition of the system is: 1 SiO<sub>2</sub>/ 0.14 NaOH/ 2.54 NaAlO<sub>2</sub>/ 32 H<sub>2</sub>O/ 0.004 TPAOH. A calcined silica monolith is placed on the bottom of an autoclave and is totally impregnated with the solution. The autoclave is placed in an oven at 40 °C for 20 h. Monolith is then recovered and put in a water bath at room temperature. Water is changed every 30 min until reaching a neutral pH. Monolith is then dried at 80 °C for 1 day and calcined at 550°C for 8 h under air.

The resulting monolith has a composition of 15.36 wt% Si, 15.9 wt% Al, 16.04 wt% Na measured by chemical analysis corresponding to a formulation Na<sub>15</sub>Si<sub>12</sub>Al<sub>13</sub>O<sub>x</sub>.yH<sub>2</sub>O leading to a theoretical exchangeable Na of 7.0 meq g<sup>-1</sup>. In term of synthesis yield, the mixture composition was: Na<sub>2.75</sub>SiAl<sub>2.6</sub> and the final composition Na<sub>1.25</sub>SiAl<sub>1.08</sub>; half of sodium aluminate do not participate in the material formation.

#### 6.2.5 Cladding of monoliths

To generate the microreactors for ion-exchange, the monoliths (6 mm diameter, 5 or 10 cm length) are cut into 3 cm length and inserted in a heat-shrinkable PTFE polytetrafluoroethylene (PTFE, DSG-CANUSA) tube together with two glass tubes (4 mm inner diameter) at each end and heated at 350 °C for 5 min. The length of 3 cm has been chosen as being the best for catalytic reaction under flow without external diffusion limitation.<sup>20</sup> Furthermore, this ratio of 5 between bed diameter and bed length is generally recommended in industry for flow processes.

#### 6.2.6 Ca<sup>2+</sup> cation-exchange in Na-LTA monoliths

In order to analyze the microporosity of Na-LTA samples by nitrogen adsorption isotherms at 77 K, a cationic exchange of Na<sup>+</sup> by Ca<sup>2+</sup> was performed to allow nitrogen to

penetrate into the microporosity. The exchange was performed on 100 mg of a piece (5 mm length) of Na-LTA-monolith at 80 °C with a 0.5 M CaCl<sub>2</sub> solution in a batch reactor at 100 rpm stirring rate with 50 mL of solution. The cation-exchange was repeated three times for 1 h 30. The resulting Ca-LTA-monolith was washed with water, dried at 80 °C overnight.

#### 6.2.7 Sr<sup>2+</sup> sorption experiments.

Sr<sup>2+</sup> sorption experiments on the three materials LTA-monolith-nanocrystals (M1), organic-templated LTA-monolith (M2), alumino-silicate monolith (M3) were performed in batch and in flow using pure Sr<sup>2+</sup> solutions in water or in presence of 6 mM sodium acetate (to buffer the solutions at pH 8) in order to investigate their cation-exchange capacities and their sorption kinetics.

Batch experiments were carried out using ground monoliths (50 – 200 microns particle size). For these studies, 10 mg of powder were shaken in 20 mL (0.5 g L<sup>-1</sup> material) of Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution.

For sorption isotherms various concentration of Sr<sup>2+</sup> were used from 17 to 350 mg L<sup>-1</sup> (0.2 to 4 mmol L<sup>-1</sup>, 0.4 to 8 meq L<sup>-1</sup>) corresponding to a potential loading in the materials of 0.8 to 16 meq g<sup>-1</sup> to be compared to the maximum theoretical cation exchange capacity estimated by the amount of Na in the solids, 5.6, 5.5 and 7.0 meq g<sup>-1</sup> for M1, M2 and M3, respectively. The suspensions were shaken 24 h before analysis, where equilibrium is reached as proved by kinetics experiments.

For kinetics studies Sr<sup>2+</sup> solution concentrations of 180 mg L<sup>-1</sup> were used, corresponding to a potential loading in the materials of 8.2 meq g<sup>-1</sup> so in excess in comparison to the maximum theoretical cation exchange capacity estimated by the total amount of Na<sup>+</sup> in the all monoliths (7 meq g<sup>-1</sup> <). Initial pH of the solution was 5.7 and increased to 6.8 after complete exchange. To avoid LTA damage and maintain high sorption capacity, pH of cationic exchange with LTA should be above pH 6 and not below pH 5; the optimum pH being between 6 to 8<sup>148</sup>. For analysis, the powder was separated from the solution by filtration through a 0.2 µm cellulose acetate membrane and remaining Sr<sup>2+</sup> concentration of the supernatant was analyzed by ionic chromatography.

Flow experiments were performed with monoliths (3 cm length, 6 mm diameter) clad with PTFE with a Sr<sup>2+</sup> solution of 10 mg L<sup>-1</sup> at a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup>, corresponding to a lineic rate (flow rate divided by monolith section) of 1.06 m h<sup>-1</sup>. Initial pH

of the solution was 6.4 and increased to 7.8 after complete exchange. Monoliths were placed horizontally. No decrease in flow rates were noticed, same flow rates were obtained at the beginning and at the end of the monolith, no pressure drop has occurred. The flow of the  $\text{Sr}^{2+}$  solution was regulated by an Alltech® model HPLC pump in PEEK. At the outlet of the microreactor, the solution was collected for ionic-chromatography analysis.  $\text{Sr}^{2+}$  concentrations of the solutions were analyzed by ionic-chromatography with a Metrohm apparatus.

#### 6.2.8 Materials characterization.

X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the materials were performed using a Bruker D8 Advance diffractometer with a Bragg-Brentano geometry and equipped with a Bruker Lynx Eye detector. XRD patterns were recorded in the range  $4\text{-}50^\circ$  ( $2\theta$ ) to identify zeolite peaks. The angular step size was of  $0.0197^\circ$  and the counting time of 0.2 s per step.

The textural properties of the materials were determined from the  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms at 77 K measured on a Micromeritics Tristar 3000 apparatus. The samples were previously outgassed in vacuum at  $250^\circ\text{C}$  for 12 h. The mesopore diameter was estimated using the Broekhoff-deBoer method as it is considered one of the most accurate methods for pore size determination in the case of mesoporous silica<sup>80</sup>. The mesoporous volume was taken at the end of the capillary condensation at  $p/p_0 \sim 0.9$ . Nitrogen sorption isotherms were also performed on  $\text{Ca}^{2+}$  exchanged-LTA monoliths as nitrogen cannot penetrate Na-LTA zeolites.

Monoliths morphology was studied using a Hitachi S-4800 I scanning electron microscope (SEM) at “Plateau Technique du Pole Chimie Balard Montpellier”.

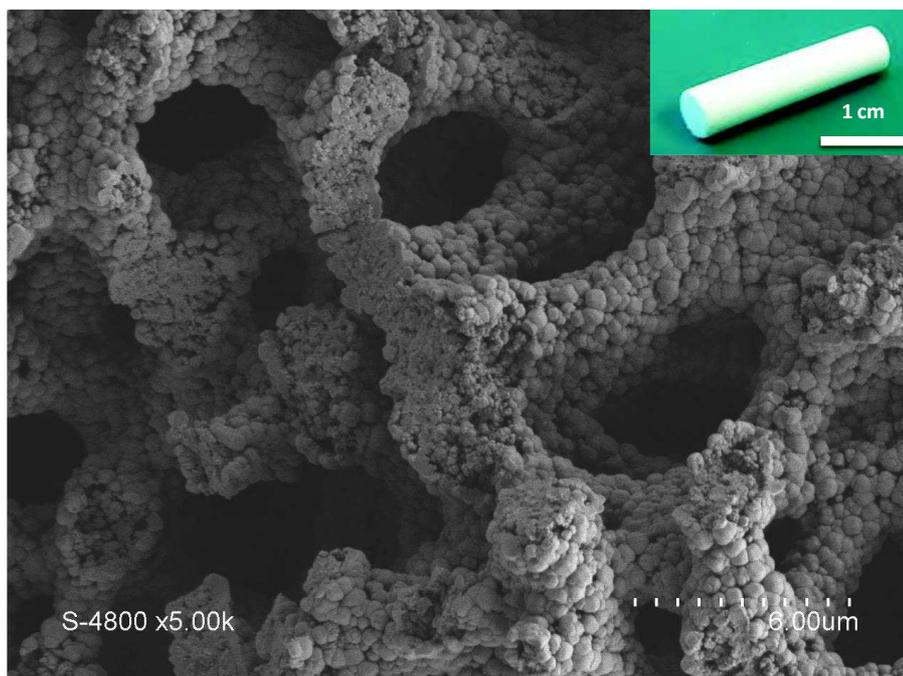
Chemical analyses of the monoliths were performed at Institut des Sciences Analytiques UMR 5280 CNRS Villeurbanne, France. For Al and Na, samples were mineralized in acidic medium and for Si analysis, samples were mineralized by alkaline fusion. Elemental chemical analyses were performed by ICP-AES. No drying step or water content determination was performed. EDX chemical analysis (in atomic %) were performed on a FEI Quanta 200F (15 kV) apparatus.

Compression tests were made at the Institut des Matériaux de Nantes, France, on monoliths of  $\sim 6$  mm diameter and  $\sim 13$  mm height that had been cut out from monoliths of 5 cm length and polished.

### 6.3. Results and discussion

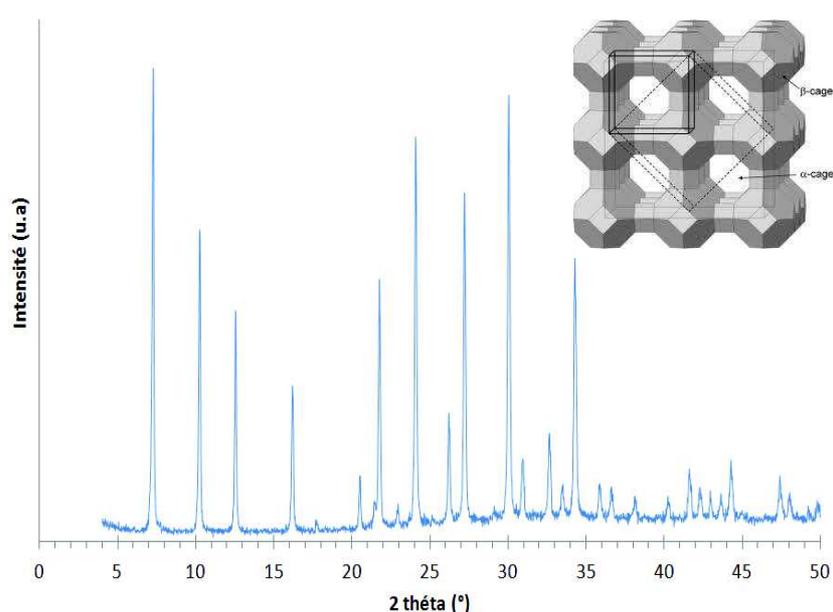
#### 6.3.1 Description of the materials

LTA-monoliths were synthesized by pseudomorphic transformation of macro-mesoporous silica monoliths<sup>23</sup>. The pseudomorphic transformation is a process where the dissolution rate of the silica precursor is controlled and adapted to the rate of formation or crystallization of another material to preserve the morphology of the parent silica material. This process has been successfully applied for beads (5 to 800  $\mu\text{m}$ ) of mesoporous materials as MCM-41<sup>37, 41</sup>, MCM-48<sup>40</sup> and to zeolites beads of SOD, LTA, FAU-X zeolites<sup>135</sup>. For monolithic shapes with flow through macropores of 4  $\mu\text{m}$ , the pseudomorphic transformation was successfully realized for MCM-41 macroporous monoliths<sup>19</sup>, SOD<sup>22</sup> and LTA micro-/macroporous monoliths<sup>23</sup>. This first LTA-monoliths featured flow through macropores of 4  $\mu\text{m}$ , a skeleton of 3  $\mu\text{m}$  thickness built by an aggregation of micronic crystals (1-2  $\mu\text{m}$ ), with no mesoporosity, and represents our benchmark material (M0) from literature<sup>23,27</sup>. This synthesis was succeed thanks to low amount of NaOH and high amount of alumina in comparison to classical LTA synthesis to slow down the dissolution of the silica monolith. The synthesis of M0 was performed using a one-step crystallization process at 100 °C for 18 h, which led to few nucleation sites favoring the growth of large crystals of micrometric size in the monolith skeleton leading to a bimodal (micro-/macroporous) porosity.



**Figure 6.1.** SEM picture of the trimodal LTA monolith (M1) built by an aggregation of nanocrystals. Inset :  
Picture of monolith 6 mm diameter, 3 cm length.

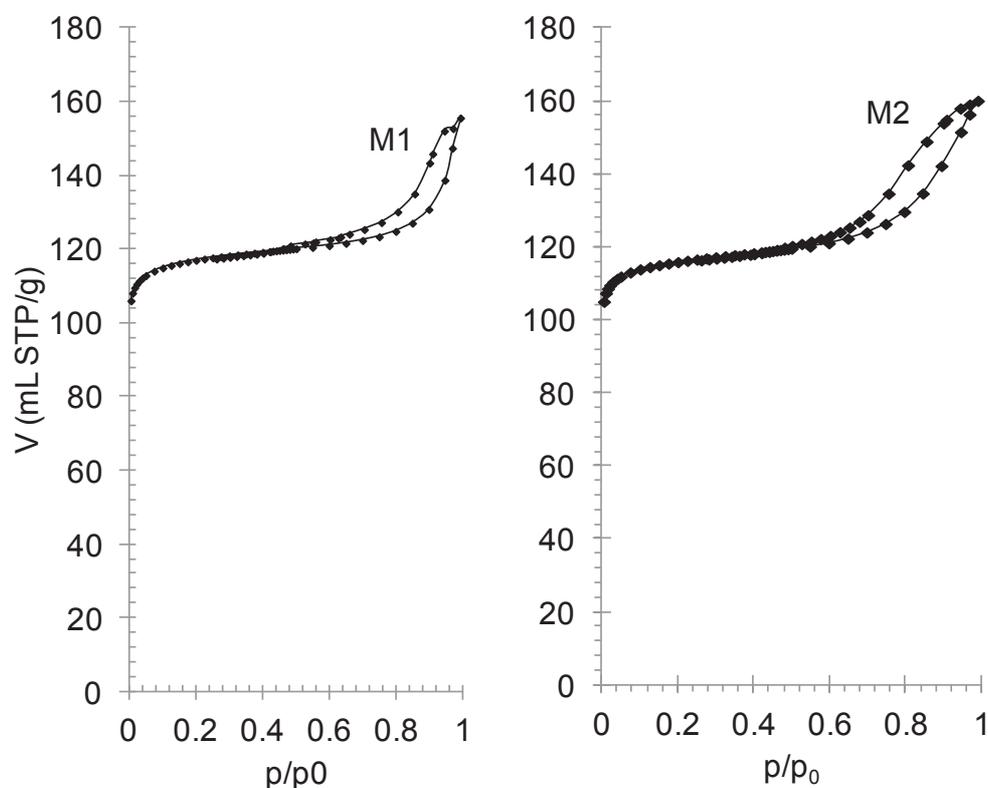
In the new synthesis strategy of LTA-monoliths, we used the same gel composition as previously, but we followed a two steps procedure: the silica monolith with the parent “synthesis gel” was first aged at 40 °C for 20 h to insure the formation of a high number of nuclei, and then the crystallization step was performed at 70 °C for 24 h. The large number of nuclei issued from the first step of aging and the low temperature of crystallization results in the formation of nanocrystals instead of microcrystals, leading to the development of an homogeneous network of mesopores in between these nanocrystals. SEM image of this LTA-monolith nanocrystals (named thereafter M1) (Fig. 6.1) reveals a homogeneous macroporous network of  $\sim 4 \mu\text{m}$  and a skeleton thickness of  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  formed by an aggregation of nanocrystals of  $\sim 300\text{-}500 \text{ nm}$  at the surface of the skeleton and of  $\sim 100 \text{ nm}$  in the core of the skeleton.



**Figure 6.2.** XRD pattern of the trimodal LTA monolith (M1) with average crystal size of 126 nm. Inset : Structure of LTA zeolite taken from reference<sup>149</sup>

The X-Ray diffractions pattern of M1 (Fig. 6.2) features the characteristic peaks of LTA zeolites, with peak widths corresponding to cristallites diffraction domains of 126 nm by the Williamson-Hall theory<sup>91</sup> (and between 75 and 407 nm by the Debye-Sherrer theory<sup>90</sup> with an average of 156 nm), in agreement with SEM observation. Nitrogen adsorption isotherms of M1 (Fig. 6.3) have been performed under sodium and calcium forms after

cation-exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Ca}^{2+}$  to allow  $\text{N}_2$  to penetrate into the microporosity of LTA. The Na-M1 isotherm reveals the mesoporous part of the sample (Fig. S6.1). The Na-M1 isotherm is characteristic of a mesoporous material with homogeneous cylindrical pores of 30 nm diameter and  $0.056 \text{ mL.g}^{-1}$  mesoporous volume resulting from the space between LTA nanocrystals of 100 nm. The cation-exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Ca}^{2+}$  allows nitrogen to access to the microporosity of LTA as Ca-LTA features micropores of 0.48 nm. Ca-M1 isotherm reveals the total pore volume of the LTA monolith and by difference with the mesoporous pore volume, the microporous volume of LTA-monolith M1 is estimated at  $0.18 \text{ mL.g}^{-1}$ . LTA powders features generally a microporous volume of  $0.26 \text{ mL.g}^{-1}$ , this means that LTA-monolith M1 is formed by 70 wt% of LTA.



**Figure 6.3.** Nitrogen sorption isotherms at 77 K of trimodal LTA monoliths M1 and M2

However, this result is conclusion with chemical analysis results. Indeed, LTA-monolith M1 has a composition of 1 mol of LTA for 1 mol of  $\text{NaAlO}_2$  ( $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O} / \text{NaAlO}_2$ ) corresponding to 95 wt% of LTA. One can suspect that some alteration of the LTA-monolith has occurred during the cation exchange with  $\text{Ca}^{2+}$  performed with  $\text{CaCl}_2$  at  $80^\circ\text{C}$  at pH 4.5. These conditions of ion-exchange largely used

efficiently for microcrystals of LTA might be too drastic for LTA nanocrystals leading to some collapse of the structure. This statement will be confirmed by cation-exchange with  $\text{Sr}^{2+}$  under milder conditions (pH 6.5 at 25 °C) (see following section 6.3.2).

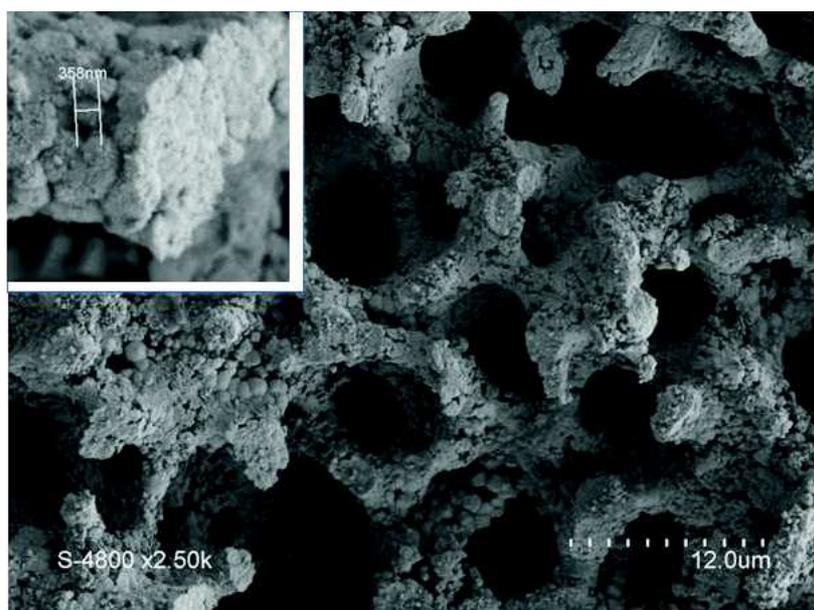
To increase the mesopore volume of M1, a new synthesis of LTA-monolith was performed by adding a surfactant organosilane, 3-(trimethoxysilyl) propyloctadecyldimethylammonium, named OTDA, into the synthesis of the monolith. The addition of this type of surfactant organosilane (using a hexadecyl chain instead of octadecyl chain as in our study) was reported in the synthesis of LTA powders in solution and led after crystallization at 100 °C for 4 h to LTA mesoporous zeolites powders consisting in crystals of 4  $\mu\text{m}$  featuring mesopores with diameter of 11 nm and mesopore volumes as high as 0.40 mL  $\text{g}^{-1}$  for a molar ratio surfactant organosilane/Si = 0.08<sup>121</sup>. The same molar ratio ODTA/Si = 0.08 was used in the synthesis of LTA monolith. The synthesis of organic-templated LTA-monolith (named thereafter M2) was performed with an aging period of 20 h at 40 °C and a crystallization at 100 °C for 4 h (as for the direct synthesis of Ryoo et al.<sup>121</sup>). The temperature of crystallization had to be raised at 100 °C for 4 h to insure LTA crystallization, as at 70 °C for 24 h the resulting monolith was amorphous. Organosilanes are well-known to slow down the crystallization rate of zeolites<sup>128,152</sup>. The XRD pattern of M2 (not shown) is similar to the one of M1, with crystallites diffraction domains of 140 nm by the Williamson-Hall theory<sup>91</sup> (and between 70 and 300 nm by the Scherrer theory<sup>90</sup> with an average of 126 nm). The nitrogen adsorption isotherm of Na-M2 (Fig. S1) features a mesopore volume of 0.058 mL  $\text{g}^{-1}$  with a bimodal mesoporosity around 15 and 35 nm. The nitrogen adsorption isotherm of Ca-M2 reveals a micropore volume of 0.189 mL  $\text{g}^{-1}$  (Fig. 6.3), corresponding to 73 wt% LTA. As for the LTA-monolith M1 the amount of LTA content may be underestimated due to the drastic conditions of cation-exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Ca}^{2+}$  at pH 4.5.

SEM images of M2 reveal that the skeleton of M2 is different from M1 (Fig. 6.4). M2 skeleton is formed by an aggregation of 0.7 – 1.2 micron rough spherical crystals containing pores of 25 to 50 nm diameter at the surface of the particles. These pores are formed by a 3D aggregation of LTA “lamellar-like” pellets of ca. 100 nm large and 40 nm thickness, defining the small crystal size domains of ca. 140 nm evidenced by XRD. The mesopores of 15 nm diameter revealed by nitrogen adsorption are not visible on SEM pictures and are more probably located in the core of the micronic near spherical crystals. A core-shell structure of these spherical crystals can be hypothesized with a porosity of ~ 35 nm in the shell connected to a porosity of ~ 15 nm in the core. The synthesis of LTA monolith performed at 40 °C for

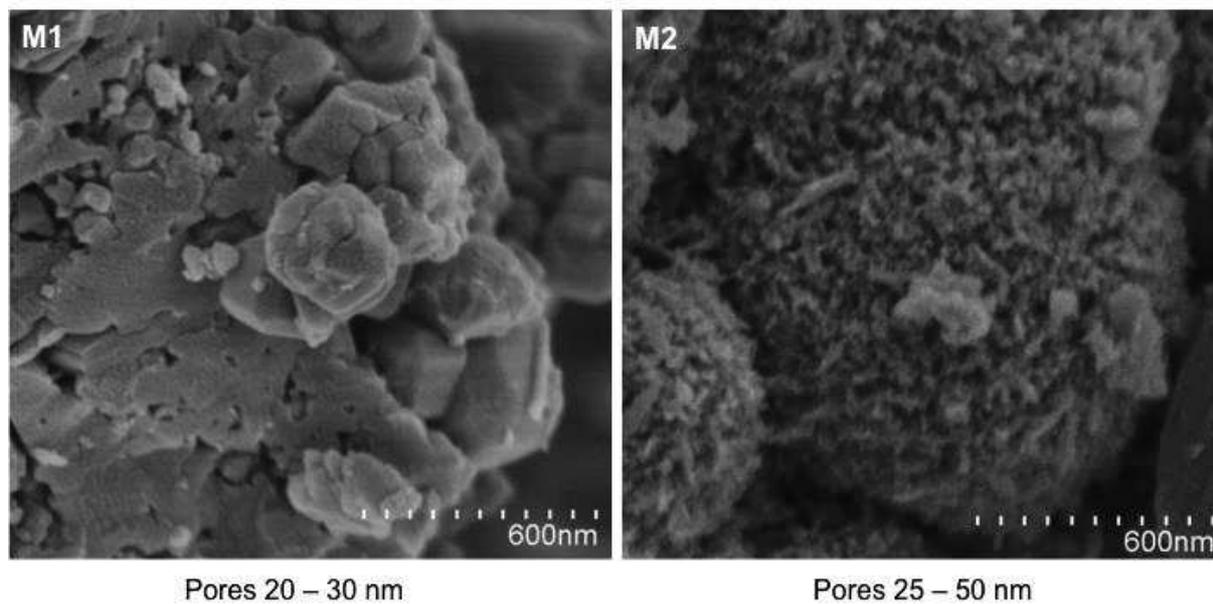
20 h and at 100°C for 4 h in absence of organosilane led to a totally different morphology with a dense phase in the core of the skeleton and crystals of 600 nm at the surface of the skeleton (Fig. S6.2 and S6.3). This indicates that ODTA is responsible for the particular morphology and size of the LTA particles (spherical particles of ~ 1 micron) in the whole skeleton and that the generation of mesoporosity is due to multi-bilayer ODTA templating stabilizing a “lamellar shape-like” of LTA nanocrystals of about 100 nm large.

In summary, two trimodal hierarchical LTA monoliths were obtained featuring either an aggregation of nanocrystals of 100 nm with mesopores of 30 nm (LTA-monolith M1) or an aggregation of mesoporous particles of 700 nm with mesopores of 15 and 35 nm (LTA-monolith M2). To underline the role of crystalline LTA zeolite in the cationic-exchange, an amorphous mesoporous alumino-silicate monolith was also prepared by reacting the parent silica monolith in the synthesis gel at 40 °C for 20 h (without further crystallization step). The alumino-silicate monolith (named thereafter M3) has a composition of  $\text{Na}_{15}\text{Si}_{12}\text{Al}_{13}\text{O}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  leading to a theoretical exchangeable Na of 7.0 meq  $\text{g}^{-1}$ . This monolith features a dense skeleton (Fig. S6.4), is totally amorphous (Fig. S6.5), and features no microporosity and a mesoporous volume of 0.23 mL  $\text{g}^{-1}$  with a mesopore diameter of 16 nm. The mechanical strengths of the monoliths were tested under compression (~ 6 mm diameter and ~ 13 mm height). LTA-monoliths M1 and M2 featuring small crystals are much more resistant than LTA-monolith M0 featuring microcrystals: compression strengths of 1.8 MPa were measured for monoliths M1 and M2 while the compression strength of monolith M0 was below 0.5 MPa for a similar density of 0.75  $\text{g cm}^{-3}$ . This result shows the benefit of very small crystals in the monolith skeleton in insuring a high mechanical cohesion. As comparison, the parent silica monolith and the alumino-silicate monolith M3 have higher compression strengths of 2.7 and 4.8 MPa for densities of 0.28 and 0.50  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively.

A



B



**Figure. 6.4.** (A) SEM picture of the trimodal LTA monolith (M2) built by an aggregation of mesoporous microcrystals of 0.7-1.2 microns. (B) Higher magnification of SEM pictures for LTA-Monoliths M1 and M2.

### 6.3.2 Strontium sorption experiments

#### 6.3.2.1 Batch experiments on strontium sorption

Batch experiments of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption was performed with the crushed monoliths M1, M2 and M3 ( $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ).

##### 6.3.2.1.1 Strontium sorption isotherms

Adsorption isotherms were performed by increasing the concentrations of  $\text{Sr}^{2+}$  solutions from  $0.2$  to  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $17$  to  $350 \text{ mg L}^{-1}$ ), with a ratio of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  of solid, which corresponded to potential adsorption capacities from  $0.4$  to  $16 \text{ meq g}^{-1}$  for the monoliths, to be compared to the theoretical exchange capacity assumed to be equal to the  $\text{Na}^+$  amount in the materials,  $5.6 \text{ meq g}^{-1}$ ,  $5.5 \text{ meq g}^{-1}$  and  $7.0 \text{ meq g}^{-1}$  for M1, M2 and M3, respectively (Table 1). To set up an adsorption isotherm curve, the concentration of  $\text{Sr}^{2+}$  extracted by the solid, named also adsorption capacity ( $Q$  ( $\text{meq g}^{-1}$  (eq. 1))) was plotted as a function of equilibrium  $\text{Sr}^{2+}$  concentration remaining in solution, as expressed in equation 1.

$$Q_e = (C_0 - C_e) (V/m) \quad (1)$$

where  $C_0$  ( $\text{meq L}^{-1}$ ) is the initial concentration of strontium,  $C_e$  ( $\text{meq L}^{-1}$ ) is the strontium concentration in solution at equilibrium,  $V$  (L) is the volume of the solution, and  $m$  (g) is the mass of adsorbent.

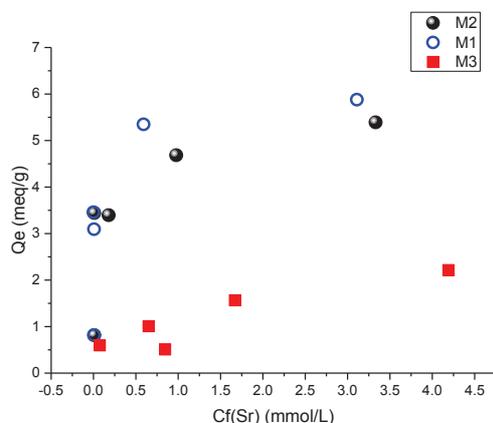
The adsorption isotherms of  $\text{Sr}^{2+}$  obtained for M1, M2 and M3 are reported in Fig. 5. Two main characteristics are contained in these curves: the slope at low  $\text{Sr}^{2+}$  concentrations remaining in solution, which is linked to the selectivity of the materials and the value of the plateau from isotherm curves corresponding to the experimental maximum adsorption capacity that has to be compared to the theoretical maximum exchange capacity of the solid (assuming here to be equal to the initial amount of Na in each solid (Table 6.1)).

**Table 6.1.** Adsorption properties of LTA-monoliths M1 and M2 and alumino-silicate monolith in batch.

	M1	M2	M3
	nanocrystal LTA	mesoporous LTA	alumino-silicate
CEC <sub>theoretical</sub> (meq g <sup>-1</sup> )	5.6	5.5	7.0
Q <sub>max</sub> (from isotherm)			
meq g <sup>-1</sup>	5.8	5.3	2.2
Q <sub>max</sub> (Langmuir Model)			
mg g <sup>-1</sup>	260	239	
meq g <sup>-1</sup>	5.9	5.4	
K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0.44	0.15	

According to these data, the experimental adsorption capacities of M1 and M2 are respectively equal to 5.8 and 5.3 meq g<sup>-1</sup>, which represent in both cases 100% of the theoretical adsorption capacity of these LTA monoliths (within the limit of the accuracy of chemical analyses). LTA powders have a classical exchange capacity around 5.4 meq g<sup>-1</sup> depending on the amount of water present in the zeolite. These high exchange capacities of the LTA monoliths prove that nitrogen adsorption performed on Ca-exchanged monoliths (see above in section 3.1) underestimate the micropore volume of the materials, possibly due to a partial degradation of the nanocrystals at pH 4.5. The LTA-monoliths are therefore mainly constituted of LTA zeolites crystals. The Sr<sup>2+</sup> adsorption ability of M2 is slightly lower than for that of M1. On the contrary, the adsorption isotherm of the mesoporous alumino-silicate monolith M3 (Fig. 5) reveals a very low maximum adsorption capacity, equal to 2.2 meq.g<sup>-1</sup>, and a low selectivity, as shown by the low slope at low Sr<sup>2+</sup> concentration. In the mesoporous alumino-silicate monolith M3 the sodium is mainly not in an exchangeable position but rather in the structure of the material. These results confirm that the presence of LTA zeolites

structure into the material is a prerequisite thus highly suitable for high strontium adsorption ability.



**Figure 6.5.** Strontium sorption isotherm of LTA-Monolith nanocrystal (M1); LTA-Monolith mesoporous (M2) and alumino-silicate monolith (M3)

The Langmuir adsorption isotherm is most widely used for the adsorption of molecules or ions from a liquid solution<sup>153</sup>. The model is based on several basic assumptions: (i) the adsorption takes place at specific homogeneous sites within the adsorbent; (ii) a molecule or an ion occupies one site; (iii) the adsorbent has a finite capacity for the adsorbate (at equilibrium, a saturation point is reached where no further adsorption can occur); (iv) all sites are identical and energetically equivalent (the adsorbent is structurally homogeneous).

The equation of Langmuir is represented as follows:

$$Q_e = \frac{K_L C_f}{1 + a_L C_f}$$

where  $Q_e$  (meq g<sup>-1</sup>) is the adsorbed amount of Sr<sup>2+</sup> in the solid at equilibrium Sr<sup>2+</sup> concentration in the solution  $C_f$  (mmol L<sup>-1</sup>), and  $K_L$  (L g<sup>-1</sup>) and  $a_L$  (L mg<sup>-1</sup>) are the Langmuir isotherm constants. The Langmuir isotherm constants are evaluated through linearization of the Langmuir equation:

$$\frac{C_f}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_f$$

Hence by plotting  $C_f/Q_e$  against  $C_f$  it is possible to obtain the value of  $K_L$  from the intercept and the value  $a_L$  from the slope. The theoretical monolayer capacity of adsorption is:  $Q_{\max} = K_L/a_L$ .

The values of  $Q_{\max}$  determined by Langmuir equation reported in Table 6.1 for LTA monoliths. They are in accordance with the observed maximum capacity of adsorption showing that all sites of cations exchange are identical and energetically equivalent.

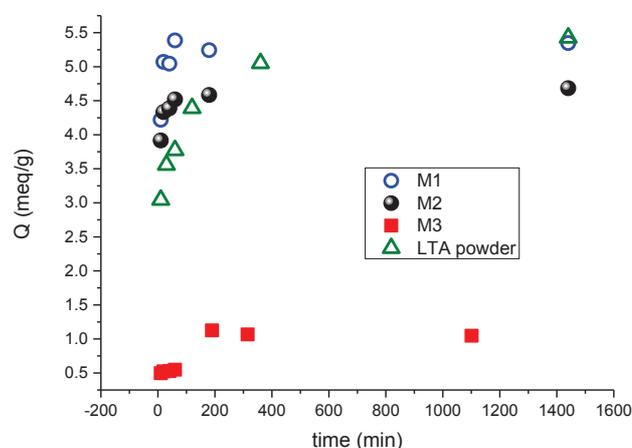
### 6.3.2.1.2. Strontium sorption kinetics in batch

In order to develop continuous flow processes, adsorbents should feature not only high adsorption capacity but also fast cation-exchange kinetics. Adsorption kinetics have been investigated first in batch mode to evaluate the rate of cationic-exchange of the different monoliths. Measurements were realized with a solution of  $180 \text{ mg L}^{-1}$  in strontium, that represents an excess of  $\text{Sr}^{2+}$  in each case (the plateau of each isotherm) with a potential adsorption capacity of  $8.2 \text{ meq g}^{-1}$  for the monoliths. The quantity of strontium adsorbed ( $Q_t$  in  $\text{meq g}^{-1}$ ) at time  $t$  is expressed as followed:

$$Q_t = (C_0 - C_t) (V/m)$$

where  $C_t$  ( $\text{meq L}^{-1}$ ) is the remaining concentration of strontium in solution after a specific time  $t$  (min) and  $C_0$  is equal to  $180 \text{ mg L}^{-1}$ .

The kinetic data for M1, M2 and M3 monoliths are reported in Fig. 6.6 and compared to the adsorption kinetics obtained in literature for LTA powder<sup>27</sup> consisting of cubic crystals of 5 microns (micropore volume  $0.26 \text{ mL g}^{-1}$ , cation exchange capacity  $5.4 \text{ meq g}^{-1}$ ).



**Figure 6.6.** Kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption on monoliths M1, M2, M3 and LTA powder.

LTA-monolith nanocrystals M1 reaches its maximum adsorption capacity within around 20 min. Slightly slower kinetics are observed for mesoporous LTA-monolith M2, which reaches its maximum adsorption capacity within around 60 min. Alumino-silicate monolith M3 exhibits low kinetics with a low maximum adsorption capacity reached after 200 min. This result emphasizes once again the important role of zeolites structure for high adsorption capacity. Pure LTA crystals with a size of 5 microns exhibits a much slower kinetics adsorption rate than LTA monoliths M1 and M2 and reach their maximum adsorption capacity after  $\sim 400$  min. The LTA monolith made of microcrystals (M0) featuring no mesoporosity, shows slightly slower kinetics in comparison to LTA powder<sup>27</sup>.

Rates of cation-exchange can be calculated by using different kinetic models as pseudo-first-order or pseudo-second-order rate models<sup>154</sup>. In the case of LTA powders and LTA-monolith M0 (featuring no mesoporosity), it has already been shown that a pseudo second-order model describes accurately the kinetics of cation adsorption<sup>27</sup>. The linearization of the pseudo-second order reaction model can be written as:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

where  $k$  ( $q \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) is the rate constant,  $t$  (min) is the time,  $Q_t$  and  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the adsorption at time  $t$  and at equilibrium, respectively.

The plots  $t/Q_t$  versus  $t$  for the different materials are reported in Fig. 6.7. As comparison, commercial LTA zeolites (Aldrich, molecular sieve 4A, 3 mm beads) was also evaluated in  $\text{Sr}^{2+}$  sorption kinetic (Fig. S6.6). This commercial LTA is shaped as beads of 3 mm formed by 500 nm nanocrystals embedded in alumina fibers and/or clays plates (Fig. S6.6). This commercial LTA features a microporous volume of  $0.20 \text{ mL g}^{-1}$ , corresponding to 77 wt% of LTA, and a mesoporous volume of  $0.11 \text{ mL g}^{-1}$  due to void between binders and LTA crystals (Fig. S6.6).

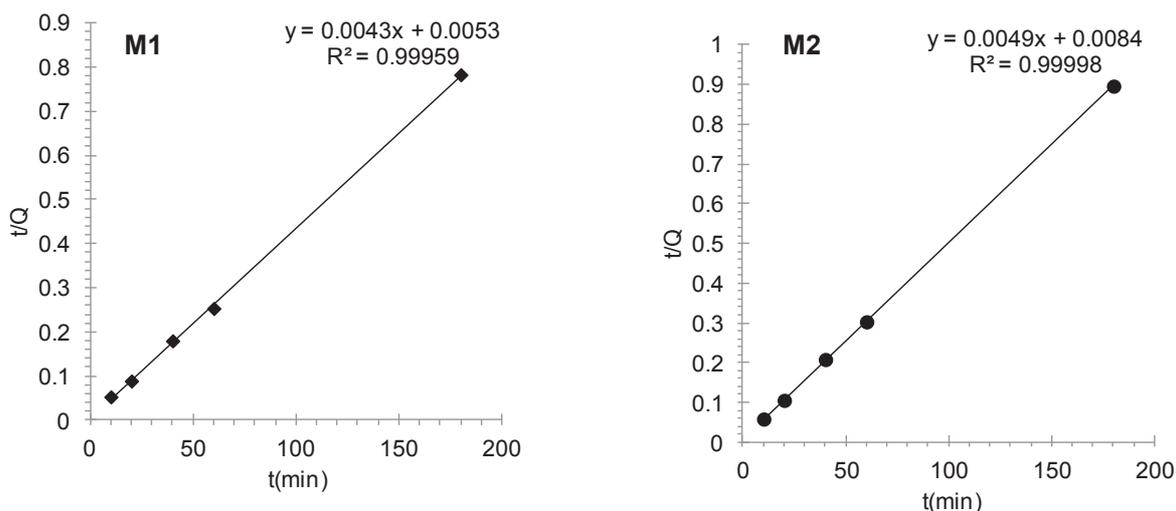
**Table 6.2.** Calculated parameters ( $Q_e$  maximum adsorption,  $k$  adsorption rate constant,  $h$  initial adsorption rate) by the pseudo-order kinetic model for  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption (from a solution of  $180 \text{ mg Sr}^{2+} \text{ L}^{-1}$  with solid  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ) onto different materials: LTA-monoliths with trimodal porosity M1, M2, alumino-silicate monolith M3, commercial LTA beads (Aldrich), LTA powder (5 microns crystals)<sup>27</sup>, LTA-monolith microcrystals M0 from ref<sup>27</sup>.

Materials	Maximum adsorption $Q_e \text{ meq g}^{-1}$	Adsorption rate constant $k$ $10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Initial adsorption rate $h = kQ_e^2$ $\text{meq g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Correlation coefficient $R^2$
LTA-M1	5.3	34.9	4.298	0.99959
LTA-M2	4.7	28.6	2.772	0.99998
Si/Al-M3	1.1	4.8	0.026	0.9957
LTA beads	3.7	4.8	0.288	0.9957
LTA-M0 <sup>27</sup>	4.6	1.3	0.116	
LTA powder <sup>27</sup>	5.4	2.3	0.292	

The curve-fitting plots of the pseudo-second-order models (Fig. 6.7, S6.6) show high linear correlation coefficients ( $R^2$ ) indicating that the model successfully described the kinetics. This model assumes that adsorption is due to chemisorption, in our case the cation-exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Sr}^{2+}$  until the sites of adsorption are fully occupied. From the fits of the kinetics curves in batch, we calculate the amount of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorbed at equilibrium ( $Q_e$ ), the rate adsorption constant ( $k$ ) and the initial adsorption rate  $h = kQ_e^2$ . Cation-exchange rates are reported in Table 6.2 and clearly demonstrate the remarkable fast cation-exchange properties of LTA monoliths featuring trimodal hierarchical porosity (micro-/meso-/macropores). LTA-monoliths M1 and M2 allow cation-exchange rates 10-15 times faster than LTA powder (5 micron crystals) and commercial LTA (beads 3 mm - 500 nm crystals + binders) and around 30 times faster than LTA monolith M0 with no mesopore, which skeleton is formed by a

dense continuous aggregation of 1 micron crystals. This result definitely demonstrates that the additional mesoporosity generated in LTA monoliths accounts for the faster exchange properties. Note that the trimodal LTA monolith M1 features a slightly faster (1.5 times) cation-exchange rate in comparison to the trimodal LTA monolith M2, suggesting that aggregation of zeolite nanocrystals (100 nm) is slightly more efficient than larger particles (1 micron) of zeolite featuring mesopores.

Comparison with literature results is not straight forwards due to different experimental conditions. However, Metwally et al.<sup>154</sup> used quite similar conditions as us for  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption measurements using hydrous titanium oxide, a new promising sorbent for strontium removal. At pH 6 this material features an adsorption capacity of  $3.3 \text{ meq g}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and as high as  $6.5 \text{ meq g}^{-1}$  at  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , in comparison to  $5.4 \text{ meq g}^{-1}$  for LTA zeolites independently of temperature and shape. The adsorption kinetic of hydrous titanium oxide follows a pseudo-second-order rate model and adsorption rates of  $0.2$  and  $0.4 \text{ meq g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  were obtained at  $25$  and  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. These rates of adsorption are in the same order of magnitude as LTA powders and LTA-monolith with bimodal porosity (micro-/macroporous), but 10 times lower ( $4.3 \text{ meq g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) than LTA-monoliths with trimodal porosity (micro-/meso-/macroporous). This comparison suggests the fact that the multiscale engineering of the pore architecture of an adsorbent is fundamental for process intensification. The generation of mesopores in zeolites has been shown to lead to faster molecular transport and more efficient crystal use in catalytic processes<sup>155</sup>. However, to the best of our knowledge a similar demonstration had not been reported to date in the case of the transport of ions especially in flow mode. The differences in  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption kinetics between the different LTA materials of varying origins undoubtedly come from diffusion limitations.



**Figure 6.7.** Fit of the kinetic by a pseudo-second order model for monoliths M1 and M2

Ion adsorption (chemisorption, ion-exchange) is a multi-step process involving transport of the ions from the aqueous phase to the surface of the solid particle followed by diffusion of the ions into the pore interiors of the particles. This multi-step process can be described by the following sequence:

- (i) diffusion of ions in solution to the surface of the solid (bulk diffusion),
- (ii) diffusion of ions through the transition layer between liquid and solid also called boundary layer to the entrance of the pores (film diffusion or external diffusion),
- (iii) adsorption and ion-exchange of the ions onto sites,
- (iv) diffusion of these adsorbed ions through the solid (intraparticle diffusion).

As solutions are shaken (50 rpm), the diffusion of ions into the solution is not considered as a limiting step. The rate of adsorption/ion-exchange of ions on zeolite sites is assumed to be faster than the rates of diffusion. Consequently, the two diffusion limiting steps are external mass transfer (film diffusion) and intraparticle diffusion. Different models have been proposed to quantify diffusion limitations: empirical models as the one proposed for molecules by Weber and Morris<sup>156</sup>, which is to attempt to fit the experimental data to a simple functional form, which not possesses any theoretical basis, or mechanistic model named homogeneous particle diffusion model (HPDM)<sup>154,157</sup>, which attempt to use detailed physical concepts to describe the process. However, this may lead to prohibitively complex models

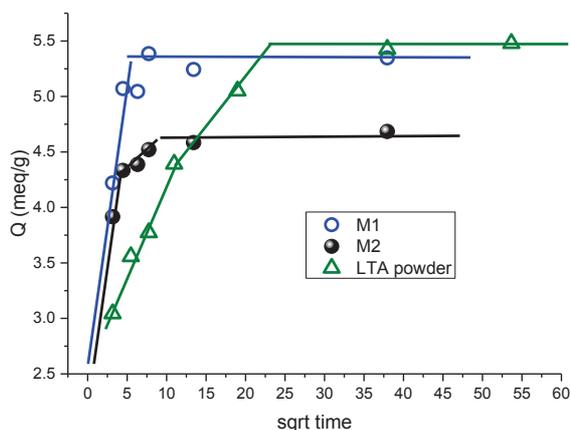
that may be difficult to apply in practice<sup>158</sup>. However when kinetics of adsorption show a relatively rapid initial rate of adsorption (within 1-2 h) before to give a gradual approach to the equilibrium condition (as for LTA-Monoliths), the empirical model proposed by Weber and Morris<sup>156</sup>, named also intraparticle diffusion model, gives good results<sup>159</sup>. Accordingly to the model of Weber and Morris<sup>156</sup>, the determination of the limiting steps of the adsorption process may be achieved by plotting the amount of adsorbed ions in a material ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) as a function of the square root of time ( $t^{1/2}$ ). If linear plots are obtain, this suggest intraparticle diffusion to be the rate-limiting step in the overall kinetic process. Relative rate constants ( $k$ ) are taken from the slopes of straight lines. These  $k$  values do not have the usual dimensions for kinetic rate constant and cannot be considered as specific rate parameters. The  $k$  values are expressed in  $\text{mmol per weight of sorbent-t}^{1/2}$ , that is  $k = \text{mmol g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$ . The root time dependence may be expressed by the following equation:

$$Q_t = k_i \sqrt{t} + C$$

where  $Q_t$  is the amount of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorbed on the solid at time  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_i$  the intraparticle diffusion rate ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$ ),  $t$  the time (min), and  $C$  is the intercept ( $\text{mg g}^{-1}$ ). The  $k_i$  values are found from the slopes of  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$  plots. If the intraparticle diffusion is involved in the adsorption process, then the plot of the uptake ( $Q_t$ ) versus the square root of time would result in a linear relationship, and the intraparticle diffusion would be the controlling step if this line passed through the origin. When the plots do not pass through the origin, this is indicative of some degree of boundary layer control (external diffusion) and this further shows that the intraparticle diffusion is not the only rate-controlling step, but other processes may control the rate of adsorption. The intercept of the linear portion is proportional to the boundary layer thickness<sup>152</sup>.

The amounts of adsorbed strontium  $Q_t$  as a function of the square root of time for both trimodal LTA monoliths M1 and M2 and LTA powder are reported in Fig. 6.8 and show different linear portions before saturations: one for LTA monolith M1 and two for LTA monolith M2 and LTA powder. The first linear portions obtained for the 3 samples are crossing the Y axis at  $2.5 \text{ meq g}^{-1}$  (Fig. 6.8), revealing some external diffusion limitation in addition to internal diffusion control. The rate of stirring of 50 rpm should not be high enough to avoid external diffusion limitations for grinded monoliths (50-200 microns particles) and 5 microns particles for LTA powder. The slope of the first initial linear portion is high and similar for both trimodal LTA monoliths indicating a rapid similar rate of diffusion ( $0.57 \text{ meq}$

$\text{g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ) inside the particles. However, for LTA monolith M2 a second linear portion with a lower slope appears indicating an additional slower intraparticle diffusion after an uptake of  $4.3 \text{ meq g}^{-1}$ , corresponding to 92% of occupancy of the exchange sites, which is rapidly reached.



**Figure 6.8.** Diffusive model, amount of strontium  $Q_t$  ( $\text{meq.g}^{-1}$ ) adsorbed versus square root of time for LTA monoliths M1, M2 and LTA powder.

For LTA powder (cubic crystals of 5 microns) the slope of the initial linear portion is lower than for LTA monoliths indicating a slower rate of diffusion of ions ( $0.18 \text{ meq g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ) inside the crystal until an uptake of  $4.3 \text{ meq g}^{-1}$ , corresponding to 78% of occupancy of the exchange sites. An additional lower intraparticle diffusion is observed for LTA powder after this uptake, corresponding to 22% of the exchange sites difficult to reach. Considering a cubic crystal of 5 microns, we could assume that  $\text{Na}^+$  cations in a shell of 2 microns are easily exchanged, whereas the one in a core of 1 micron are slowly reached. Trimodal LTA monolith nanocrystals M1 shows therefore a fast intraparticle diffusion due to the nanosized of the crystals (100 nm, 400 nm). Trimodal mesoporous LTA monolith M2 shows mainly (up to 92% exchange capacity) a fast intraparticle diffusion of ions as in the case of LTA monolith M1 due to the mesopores inside the micronic particles (0.7 - 1.2 micron) and a slower intraparticle diffusion due presumably to the micrometer size of the aggregates and/or the inhomogeneous mesopore diameter inside the particles, supposed to be a core/shell organization of mesoporosity with larger pores (35 nm) at the external surface of the particles and smaller ones (15 nm) in the core of the particles more difficult to reach. Initial diffusion

coefficients,  $D_i$ , can be calculated from plots of  $Q_t$  versus the square root of  $t$  (Fig. 6.8) with the formula<sup>128</sup> :

$$\frac{Q_t}{Q_{\max}} = k\sqrt{t}$$

with

$$k = \frac{36 D_i^{1/2}}{r^2}$$

where  $k$ , the intraparticle diffusion rate, is the slope of the initial linear portion.

The effective diffusion time constants are given in Table 6.3.  $\text{Sr}^{2+}$  diffusion into LTA crystals occurs 10 times faster in LTA monolith featuring a trimodal hierarchical pore structure than into the LTA powder. The additional mesoporosity into LTA zeolites increases by a factor 10 the ions diffusion rate and thus definitely enhances the accessibility of cations to the active sites of the zeolites.

**Table 6.3.** Diffusive model of kinetic experiments in batch.  $Q_{\max}$ : experimental maximum exchange amount,  $t_{100}$ : time of exchange reach to equilibrium,  $D_i/r^2$ : initial effective diffusion time constants.

Samples	$Q_{\max}$ (meq g <sup>-1</sup> )	$t_{100}$ (min)	$10^5 D_i/r^2$ (s <sup>-1</sup> )
LTA Monolith M1	5.35	25	1.67
LTA Monolith M2	4.65	72	2.18
LTA Powder	5.40	506	0.16

The mechanistic homogeneous particle diffusion model (HPDM)<sup>154,157</sup>, was attempted following the method presented by Metwally et al.<sup>154</sup> (Fig. S6.7). If the adsorption kinetic is controlled by external diffusion, then the following equation can be used to calculate the diffusion coefficient D:

$$-\ln(1 - X) = \frac{3DC}{r\Delta C_r} t$$

where  $X = Q_t/Q_{\max}$ , C and  $C_r$  are the equilibrium concentrations of the ion in solution and in solid phases, r the radius of the particle,  $\Delta$  the thickness of the film.

If the adsorption kinetic is controlled by intraparticle diffusion, then the following equation can be used to calculate the diffusion coefficient  $D_{\text{intra}}$ :

$$-\ln(1 - X^2) = \frac{2D_{\text{intra}}\sqrt{t}}{r^2} t$$

These two model equations were tested with the kinetic data of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption for trimodal LTA monoliths M1 and M2 and mesoporous silico-aluminate monolith M3 by plotting the functions  $-\ln(1-X)$  and  $-\ln(1-X^2)$  as a function of time. The straight lines obtained in both cases do not pass through the origin (Fig. S6.7), indicating that both external and intraparticle diffusion operate, as already suggested with the previous model using the square root of t. Therefore, it is not possible to use the equations of HPDM model to calculate the diffusion coefficients.

To the best of our knowledge very few data exist concerning the increase of cations diffusion upon generation of mesopores into zeolites. Only Xue et al.<sup>128</sup> have reported that mesoporous Na-LTA crystals (crystals size 0.7 – 1 micron) synthesized in the presence of phenylsilanes could enhance diffusion of  $\text{Mg}^{2+}$  by increasing the mesopore volume. The effective diffusion constants were 170 times larger ( $41 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) for mesoporous LTA featuring a mesopore volume of  $0.27 \text{ mL g}^{-1}$  than for LTA powders ( $0.24 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) with no mesoporosity. An effective diffusion constant of  $\sim 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  was obtained for mesoporous

LTA crystals with a mesopore volume of  $0.08 \text{ mL g}^{-1}$ . The latter value stands in the same order of magnitude for  $\text{Sr}^{2+}$  diffusion in our trimodal LTA monoliths ( $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) featuring a similar mesopore volume of  $0.05 \text{ mL g}^{-1}$ <sup>128</sup>. The mesopores inside zeolite crystals shorten the diffusion path lengths and thus facilitate the transport of cations into the micropores and their access to the exchangeable sodium ions of the solid.

The unique shape and textural characteristics of the LTA monoliths featuring interconnected trimodal distribution of pores, and particularly the presence of flow through macropores opens the route for cation-exchange in continuous flow mode without the necessity of preparing packed columns or shaping zeolitic powders by using binders. As macroporous silica monolith microreactors made of amorphous silica demonstrated two and three fold higher efficiencies compared to packed-bed reactors and batch experiments, respectively, in various catalytic and sorption processes<sup>7,20,23-30</sup>, improvement of strontium removal in continuous flow is therefore expected for hierarchical trimodal LTA monoliths (micro-/meso-/macroporous).

### 6.3.2.2 Flow experiments on strontium capture

In radioactive effluents, the strontium concentration is very low around  $5\text{-}10 \text{ ng L}^{-1}$  and the strontium adsorption exchange capacity is followed by scintillation measurements<sup>27</sup>. For non-radioactive elements, the use of ionic chromatography to follow cations uptake does not allow to reach accurately such low concentrations. Therefore we have chosen to use the lowest strontium concentration ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) ensuring accurate results. Flow experiments were performed with monoliths of 6 mm diameter, 3 cm length, bed volume  $\sim 0.9 \text{ mL}$  (about 0.7 g), with strontium solutions ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) at a flow rate of  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  (corresponding to a Darcy rate of  $1 \text{ m h}^{-1}$ ). The materials used in these flow experiments were the trimodal hierarchical LTA monoliths M1 and M2, the silico-alumina monolith M3 and a packed-bed of commercial zeolite LTA (Aldrich) packed in a column of similar volume as the monolith.

Breakthrough curves were obtained by plotting the concentration of  $\text{Sr}^{2+}$  at the exit of the monolith ( $C_f(t)$ ) as a function of time or volume throughput. Breakthrough curves are usually expressed in terms of normalized concentration defined as the ratio of effluent ion concentration to its inlet concentration ( $C_f(t)/C_0$ ) as a function of effluent volume for a given bed volume (Fig. 6.9). The shape of the breakthrough curve and the breakthrough volume (or time) are the most important factors for determining the dynamics and the practical aptitude

of the flow process. The shape of a breakthrough curve as a function of volume (or time) depends on many parameters such as the bed volume, the bed diameter, the bed height, the flow rate ( $F$ ,  $\text{mL min}^{-1}$ ) and the feed concentration ( $C_0$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ). An ideal breakthrough curve would show an instantaneous jump in the effluent concentration from zero to the feed concentration when the column capacity is reached. In case of highly selective adsorbent, the adsorption zone is linear, perpendicular to the bed, and in this ideal case the height of this front depends only on the initial concentration of the effluent and on the Darcy rate. The Darcy rate is a lineic rate as the ratio of the flow rate and the surface area of the column (here the surface area of the monolith). A Darcy rate higher than  $1 \text{ m h}^{-1}$  is considered necessary for a representative experiment able to be scale up at pilot and industrial scale. When the breakthrough curve is not ideal another important parameter is the ratio height (or length) to diameter ( $H/D$ ) of the column, where a ratio higher than 5 is considered as enough to avoid any leakage.

Packed-beds of commercial LTA zeolites grinded (100 – 250 microns) or ungrounded (3 mm) show an immediate leakage of  $\text{Sr}^{2+}$  after only 5 min with a concentration of  $4 \text{ mg L}^{-1}$  (other  $10 \text{ mg L}^{-1}$  initial concentration) found at the exit of the column. This corresponds to a very weak efficiency of  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ L mL}^{-1}$  of the column. A grinding at 60 microns, leads to a plugging of the column with an increase of pressure in the column. Commercial LTA beads with binders are therefore not suitable for in flow experiments for strontium capture for microreactors design.

The different monoliths (LTA monolith M1 nanocrystal, mesoporous LTA monolith M2 and alumino-silicate monolith M3) have been compared using the same initial feed concentration, the same Darcy rate and the same  $H/D$  ratio of the column. These data have been compared to those obtained using macroporous LTA monoliths exhibiting no mesoporosity ( $M0$ )<sup>27</sup>, obtained with the same Darcy rate, the same initial concentration but with a lower  $H/D$  (Table 6.4). The breakthrough data of the four monoliths are shown on Figure 6.9. To compare the experiments, the breakthrough data have been plotted as a function of bed volume (BV) treated ( $\text{L mL}^{-1}$ ).

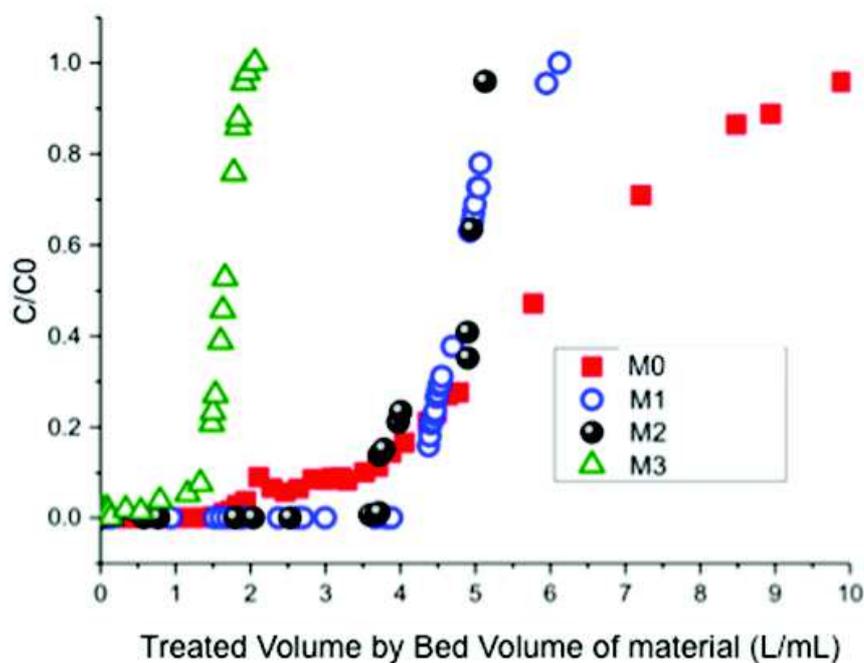
Several conclusions can be drawn from these data:

First the shapes of the breakthrough curves of trimodal LTA monoliths M1 and M2 and mesoporous alumino-silicate monolith M3 are steeper than the one of bimodal LTA monolith M0 (with no mesoporosity). This difference is attributed to the nature of the porosity

of each sample: monoliths M1, M2 and M3 contain mesopores whereas M0 does not. Mesoporosity enhances adsorption kinetics in continuous flow as shown previously in batch kinetics experiments and then improves the mass flow behavior. However, caution must be taken because the H/D ratio was lower for monolith M0 than for the other monoliths (M1, M2 and M3), respectively 3 and 5. It is known that decreasing the H/D ratio (with the same Darcy rate) leads to a decrease of the efficiency of the column with a breakthrough front less linear. Nevertheless, these data show clearly the effect of trimodal porosity in LTA monoliths for in flow applications where the leakage appears with larger volume treated.

The dynamic capacity of each column can be estimated in a first approximation by integrating the  $\text{Volume} = Y(\text{Concentration})$  curve (inverse of the breakthrough curve). The dynamic capacity for each monolith (M0, M1, M2 and M3) is reported in Table 6.4. On the other hand, the static capacity of each monolith can be obtained from the Langmuir fit of the isotherm curves (Table 6.1). This “useful” capacity (or static capacity) corresponds to the experimental capacity with an equilibrium  $\text{Sr}^{2+}$  concentration equal to the feed concentration (here  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ).

The comparison of the dynamic capacity with the useful capacity allows to know if the entire material has been used for the exchange and if all the exchangeable sites of the monolith are accessible. As shown in Table 6.4, in all cases the useful capacity is always higher than the dynamic capacity meaning that some exchangeable sites are not used under flow experiments. The presence of mesoporosity in LTA monoliths has a marginal effect on the dynamic capacity:  $1.36 \text{ meq g}^{-1}$  ( $60 \text{ mg g}^{-1}$ ) for bimodal LTA-monolith M0, and 1.39 and  $1.37 \text{ meq g}^{-1}$  ( $61$  and  $60 \text{ mg g}^{-1}$ ) for trimodal LTA-monoliths M1 and M2, respectively. The dynamic capacity of LTA-monolith M0 represents about 30% of its useful capacity, it amounts to 30% in case of M1 and 42% for M2. However, though the dynamic capacity does not change drastically with the presence of mesoporosity, the efficiency of the monoliths to treat a solution without any detectable  $\text{Sr}^{2+}$  by ionic chromatography depends clearly on the presence of mesoporosity.



**Figure 6.9.** Breakthrough curves of strontium sorption in continuous flow with a solution of  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$  with trimodal LTA monoliths (M1 nanocrystal, M2 mesoporous), alumino-silicate monolith (M3) and bimodal LTA monolith from previous work<sup>27</sup>

The bimodal LTA monolith M0 (without mesoporosity) was able to treat efficiently  $1.5$  and  $2.7 \text{ L mL}^{-1}$  bed of solution for flow rates of  $57$  and  $12 \text{ BV h}^{-1}$ , respectively<sup>27</sup>. The trimodal LTA monolith nanocrystals M1 is able to treat efficiently  $4.2 \text{ L mL}^{-1}$  bed at  $34 \text{ BV h}^{-1}$  (Fig. 6.9), without any detectable  $\text{Sr}^{2+}$  by ionic chromatography. During more than 5 days in continuous flow, no  $\text{Sr}^{2+}$  was going out from the column. This corresponds to a capture of  $1.3 \text{ meq Sr g}^{-1}$ . Similarly, the mesoporous LTA monolith M2 was able to treat efficiently  $3.8 \text{ L mL}^{-1}$  bed. Therefore LTA monoliths with hierarchical trimodal porosity increase by a factor of 2 the column efficiency in comparison to bimodal LTA monoliths.

Note that LTA-monolith M2 features a particular shape of the breakthrough curve with a two steps process probably coming from the additional intraparticle diffusion limitation revealed by the batch kinetics experiment. All happens as if two kinetic phenomena occur, a fast one as in LTA Monolith M1, and a slower one. We can propose that cations are first exchanged rapidly with the exchange sites at the shell of the micronic ( $0.7$  - $1.2$  micron) LTA particles featuring pores of  $35 \text{ nm}$ , and when all these sites are exchanged, cations diffuse inside the core of the particles (characterized by pores of  $15 \text{ nm}$ ), which liberate new

exchange sites at the shell of the particles for a novel  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption. A double step breakthrough curves was reported for  $\text{Mn}^{2+}$  adsorption with granular carbon columns and a single step curve was obtained by either decreasing the flow rate or by increasing the length of the monoliths, leading in the meantime to a higher efficiency of the column<sup>160</sup>. Decreasing the flow rate or increasing the bed length will increase the residence time in the column, and more homogeneous cationic-exchange can be expected in the whole bed, due to longer time for diffusion when diffusion limitation is present. Therefore, for a given flow rate of  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , a slight increase of the length of the LTA monolith M2 should further increase its efficiency.

**Table 6.4.** Characteristics of experiments in flow for LTA monoliths (M0, M1, M2) and alumino-silicate monolith M3 for a flow rate of  $0.5 \text{ mL.min}^{-1}$

	M0 <sup>27</sup>	M1	M2	M3
m (g)	0.499	0.67	0.63	0.451
Diameter (cm)	0.6	0.6	0.6	0.6
Height (cm)	1.9	3.1	3.00	3.2
H/D	3.1	4.3	5.2	5
Darcy Rate (m/h)	1	1	1	1
$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9.6	10.2	10.0	10.6
$Q_{\text{static}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )*	174	212	144	-
$Q_{\text{dyn}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )**	40	61	60	33

\*obtained from using the Langmuir equation with the fitted parameter of Table 1; \*\*obtained by integrating the curve Volume treated ( $L$ ) =  $f(C_f (\text{mg/L}))$  divided by the mass of monolith.

Rates of cationic exchange could be also calculated in flow. Different approaches are used for the description of adsorption through a column. For our previous LTA monoliths with no mesoporosity (M0)<sup>27</sup>, the breakthrough curves of strontium adsorption were well fitted by the Thomas model<sup>161</sup>. The Thomas model assumes a Langmuir isotherm with a pseudo-second order expression in order to calculate the residual adsorption capacity. The model ignores dispersive effects such as axial dispersion or dispersive mass transfer. The Thomas model is following the equation:

$$\frac{C_0}{C_f(t)} - 1 = \exp\left(\frac{K_{th}Q_{bed}m}{F} - K_{th}C_0t\right)$$

or for linearization:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_f(t)} - 1\right) = \frac{K_{th}Q_{bed}m}{F} - K_{th}C_0t$$

where  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) is the initial strontium concentration (at the entrance of the monolith),  $C_f(t)$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) is the concentration of strontium at time  $t$  (min) at the exit of the monolith,  $K_{th}$  ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) is the adsorption rate constant,  $Q_{bed}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the maximum capacity of adsorption of the monolithic bed under dynamic conditions,  $m$  (mg) is the mass of the monolith, and  $F$  ( $\text{mL min}^{-1}$ ) is the flow rate and  $Q_{bed}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the maximum capacity of adsorption of the monolithic bed under dynamic conditions that can be compared to the dynamic capacity calculated in a first approximation by integrated the curve Volume treated (L) as a function of  $C_f(t)$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) as described previously (Table 6.4).

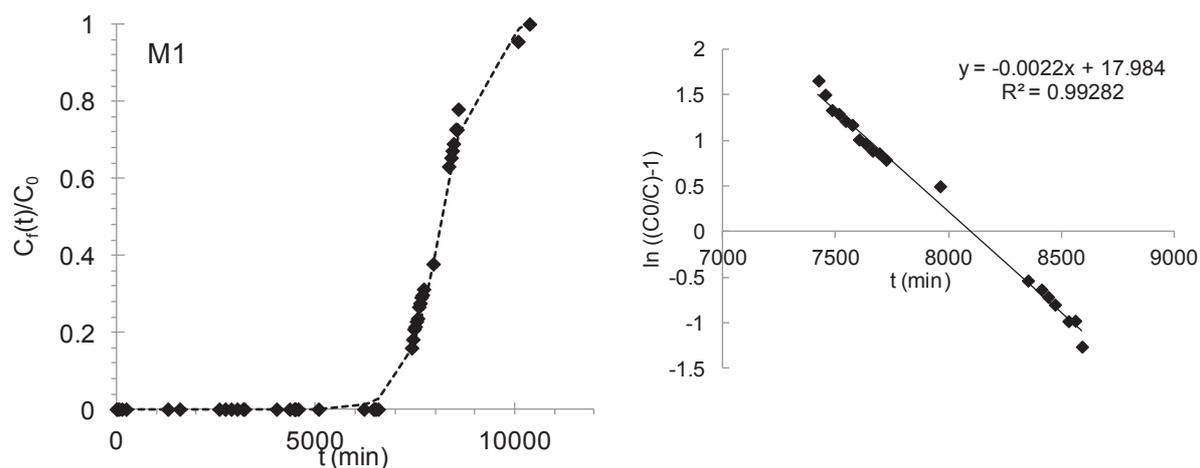
**Table 6.5.** Experimental data used for in-flow experiments with a strontium solution of 10 mg L<sup>-1</sup> with monoliths (6 mm diameter): bimodal LTA-monoliths M0 from ref<sup>27</sup> and trimodal LTA-monolith M1. Calculated maximum sorption ( $Q_{bed}$ ) and sorption rate under flow ( $K_{th}$ ) by the Thomas model.

	M0 <sup>27</sup>	M0 <sup>27</sup>	M1
m (g)	0.50	0.68	0.67
Length (cm)	1.90	2.58	3.10
Density (g cm <sup>-3</sup> )	0.94	0.93	0.76
BV (mL)	0.53	0.73	0.88
F (mL min <sup>-1</sup> )	0.50	0.15	0.50
F (BV h <sup>-1</sup> )	57	12	34
C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	9.6	11.2	10.2
Efficiency <sup>a</sup> (L)	0.8	2.0	3.7
(L mL <sup>-1</sup> )	1.5	2.7	4.2
(mg g <sup>-1</sup> )	16	29	57
(meq g <sup>-1</sup> )	0.36	0.66	1.29
Q <sub>bed</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	60	65	62
K <sub>th</sub> (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.07	0.05	0.22

<sup>a</sup>Efficiency means breakthrough times or volume without any detectable strontium by ionic chromatography and the corresponding uptake of the solid

The  $K_{th}$  and  $Q_{bed}$  values (Table 6.5) were calculated from slopes and intercepts of the linear plots of  $\ln [(C_0/C_f(t)) - 1]$  against  $t$  for trimodal LTA monolith M1. From the regression coefficient ( $R^2 = 0.99282$ ), it can be concluded that the experimental data fitted well with Thomas model for LTA trimodal monolith M1 (Fig. 10). A adsorption rate constant ( $K_{th}$  (M1) = 0.22 mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) and a adsorption rate ( $h = K_{th}Q_{bed}^2$  (M1) = 0.41 meq mL<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) were found, which are 4 times higher than for LTA bimodal monolith ( $K_{th}$  (M0) = 0.06 mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>,  $h = K_{th}Q_{bed}^2$  (M0) = 0.10 meq mL<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). This model was not applied to LTA monolith M2 due to the complex form of the breakthrough curve. LTA trimodal monoliths with nanocrystals (M1) are therefore highly suitable for efficient strontium capture in flow,

undoubtedly in comparison to LTA powder impossible to packed in columns or LTA beads with very low efficiency, and 4 times more efficient than bimodal LTA monolith (M0) with no mesoporosity. Trimodal LTA monoliths with nanocrystals (M1) is also more cost effective, in comparison to trimodal mesoporous LTA monolith M2, with similar properties, as no surfactants were added.



**Fig. 6.10.** Breakthrough curve of strontium sorption in continuous flow with a solution 10 ppm  $\text{Sr}^{2+}$  and trimodal LTA monoliths M1 (6 mm diameter, 3 cm length) for a flow rate of  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ . Fit of the breakthrough curve by Thomas model (dashed line). Inset : Linearization of the data by the Thomas model.

## 6.4 Conclusion

LTA monoliths with a hierarchical trimodal porosity (micro-, meso- and macropores) were successfully synthesized by either controlling the nucleation step during the crystallization of LTA into nanocrystals at low temperature or by creating mesopores into micronic crystals by using organosilane surfactants. For strontium capture in aqueous medium in batch mode, the presence of mesoporosity into LTA zeolites ( $30 \text{ nm}$ ,  $0.056 \text{ mL g}^{-1}$ ) increases drastically the cation-exchange rate by a factor of 15 in comparison to LTA powders or LTA monoliths with bimodal porosity (micro-/macroporous) not featuring mesoporosity. This result highlights the fact that the multilevel engineering of the pore architecture of a sorbent may prove as important as the development of new sorbents for process intensification. The use LTA powder in flow processes was not possible due to the small size of the crystals ( $5 \text{ microns}$ ), which generate a prohibitive drop pressure whereas LTA beads ( $3 \text{ mm}$ ) formed by crystal aggregation with clays or alumina binders were not efficient. The shaping of LTA crystals

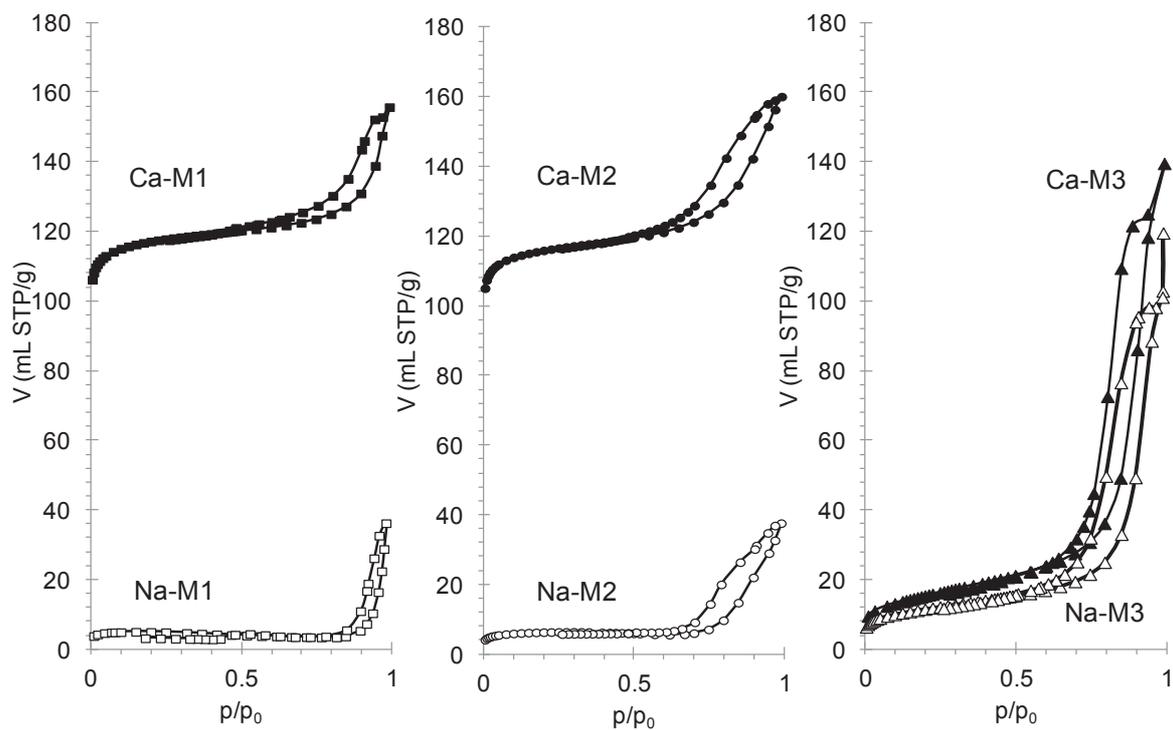
into monoliths with flow-through macropores allows a direct use in continuous flow processes. In flow, the addition of mesopores in LTA monoliths allows to increase by a factor of 4 the cation exchange rate in comparison to LTA monolith containing no mesopores. Trimodal hierarchical LTA monoliths show a remarkable efficiency to trap strontium in solution at even small strontium concentrations. For a solution of  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , 4200 Bed Volumes (BV) were efficiently treated at  $35 \text{ BV h}^{-1}$ . LTA monoliths with hierarchical trimodal porosity are therefore extremely promising for various applications entailing enhancement of cation-exchange capacity under flow conditions. These trimodal LTA monoliths constitute ideal materials for different practical applications, such as drinking water purification, using classical LTA zeolites powder for process intensification. Trimodal LTA monoliths could also serve in many other applications requiring either fast ion-exchange and/or monolithic shape with high accessibility to the active sites. LTA monoliths can be used also as porous model in fundamental studies to explore and understand ions diffusion and modeling breakthrough curves for porous system depending on pore size, pore volumes, hierarchy,...

Both fundamental and potential practical significance of trimodal LTA monoliths on ion-exchange as a function of bed size make them desirable to develop and design pilot industrial installations to optimize the final cleaning technology for radioactive liquid waste and also municipal sewage processing. Due to their monolithic form the final waste management is easier in comparison to a column filled with powders difficult to handle. The scaling up from laboratory scale to the pilot scale and then to industrial scale is a key parameter allowing the validation of the process for actual contaminated effluents. The scaling up of the initial silica monoliths, used as starting materials for LTA monoliths synthesis by pseudomorphic transformation, with larger diameters and lengths sizes is in progress.

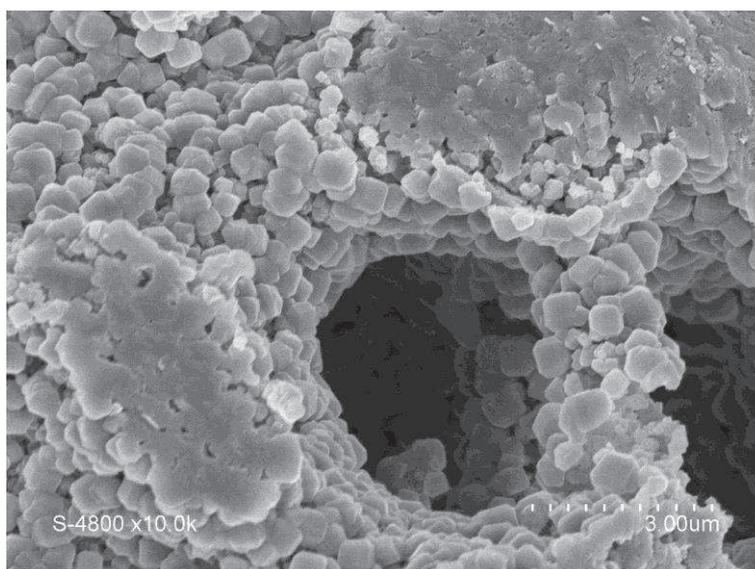
### **Acknowledgements**

This research was funded by the ANR french agency, Project Labex CheMIsyst, ANR-10-LABX-05-01.

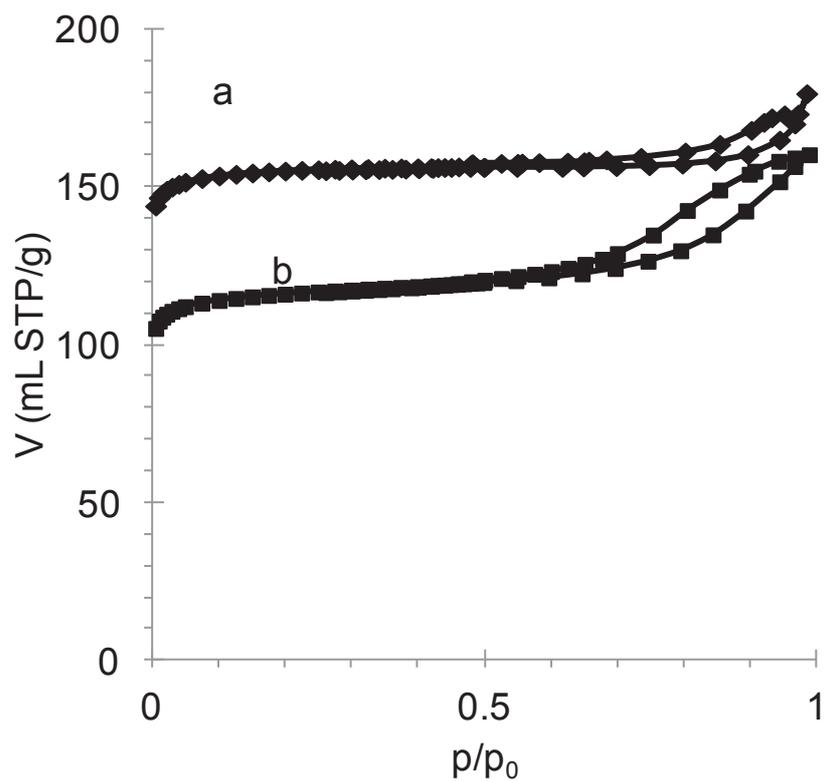
## 6.5 Supporting information



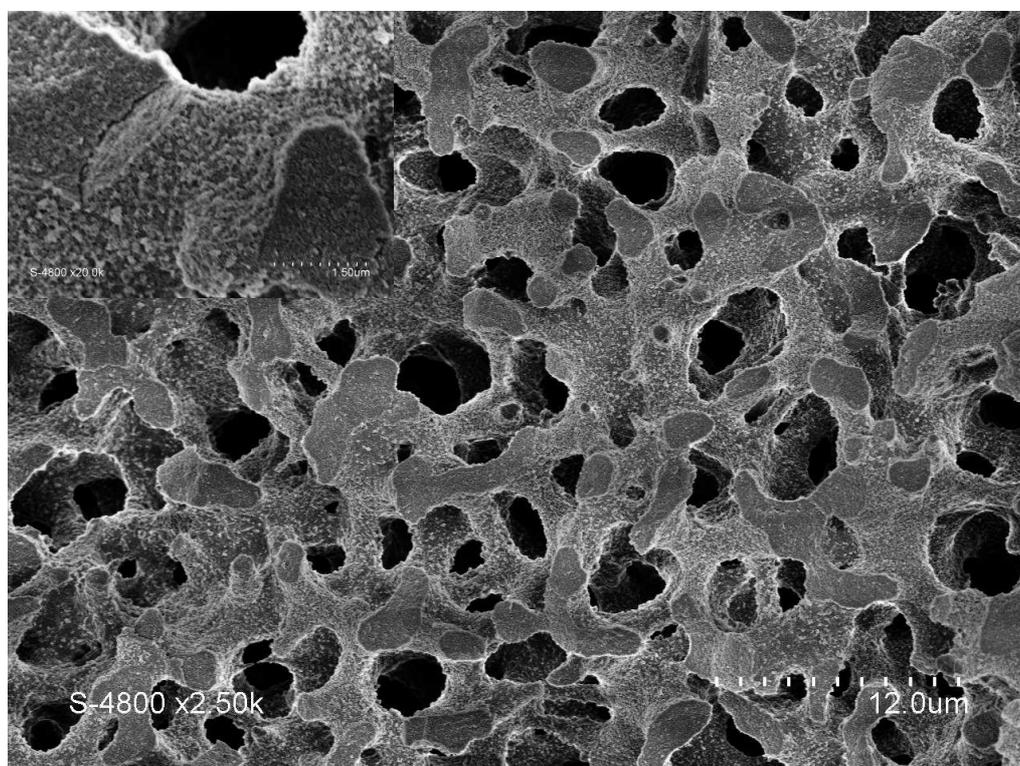
**Fig. S6.1.** Nitrogen sorption isotherms at 77 K of LTA-monolith nanocrystals (M1), LTA-monolith mesoporous microcrystal (M2), silico-alumina Monolith (M3) under Na<sup>+</sup> (plained symbols) and Ca<sup>2+</sup> (empty symbols) forms.



**Fig. S6.2.** SEM pictures of LTA-monoliths synthesized at 40 °C for 20 h and 100 °C for 4 h without organosilane



**Fig. S6.3.** Nitrogen sorption isotherms of Ca-LTA-monoliths synthesized at 40 °C for 20 h and 100 °C for 4 h: (a) LTA-monolith without organosilane, and (b) organic-templated LTA-monolith M2 synthesized using ODTA surfactant organosilane.



**Fig. S6.4.** SEM pictures of silico-alumina Monolith (M3) synthesized at 40 °C for 20 h

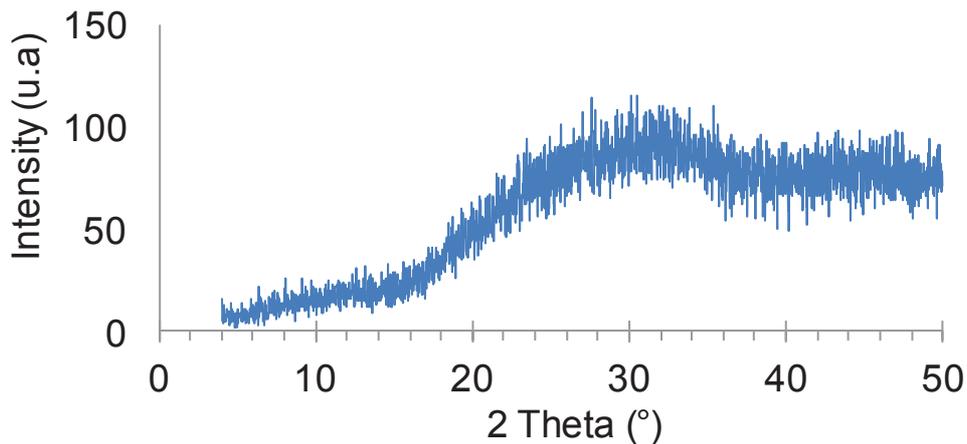


Fig. S6.5. XRD pattern of silico-alumina Monolith (M3) synthesized at 40 °C for 20 h.

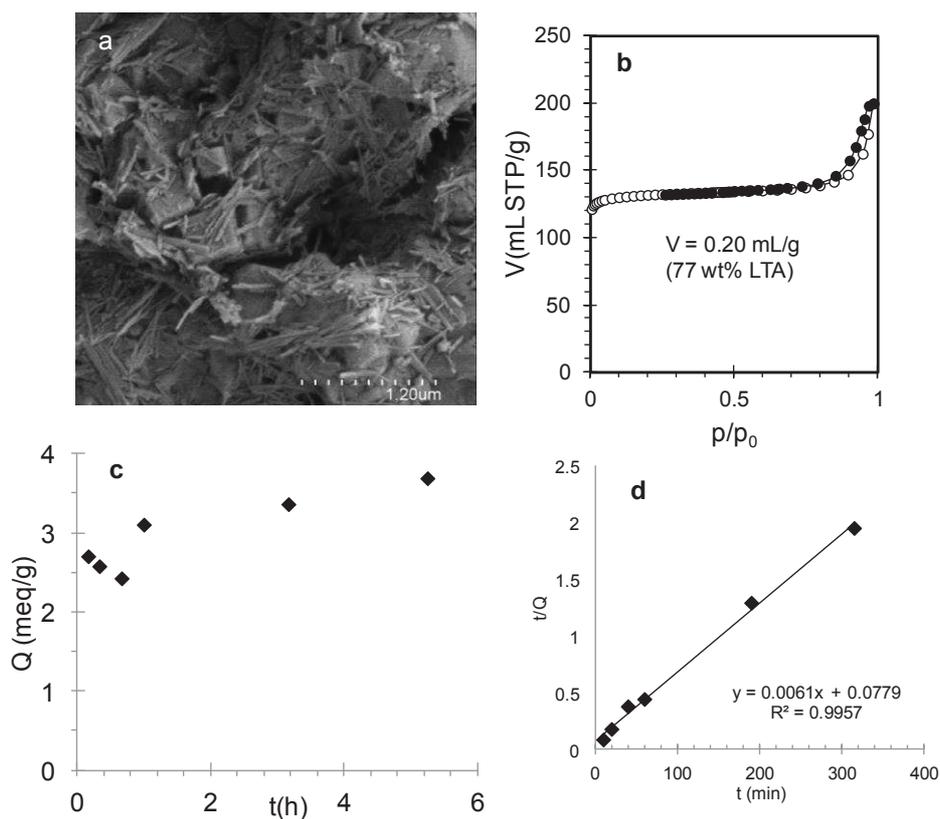
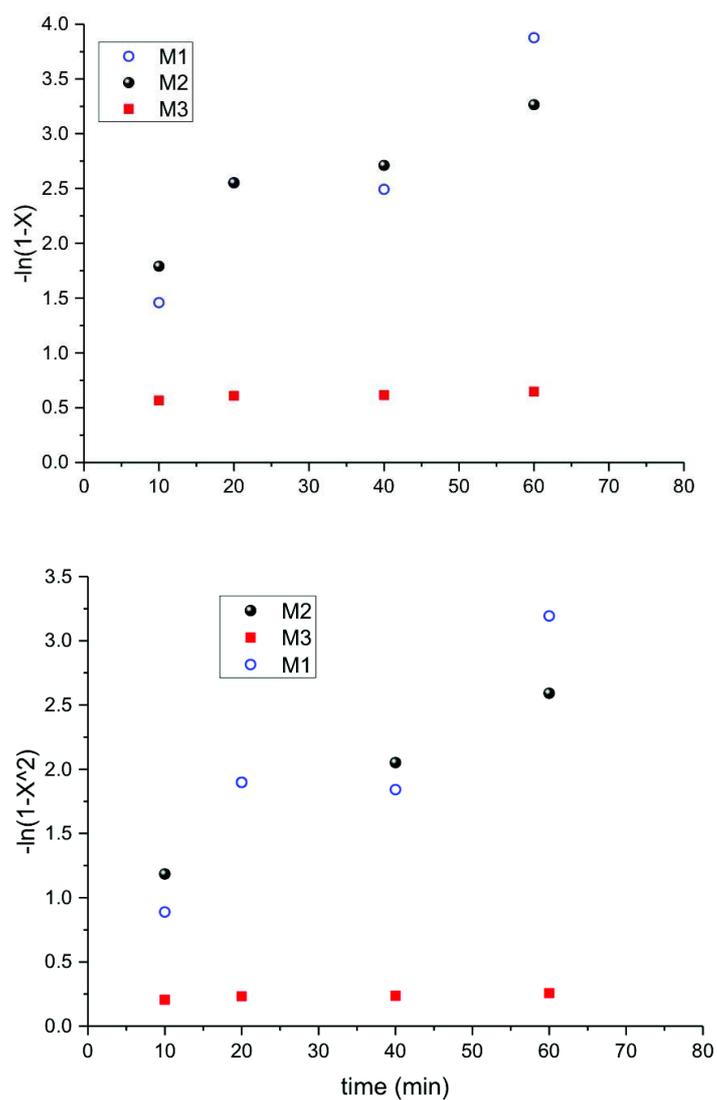


Fig. S6.6. Commercial LTA Aldrich (molecular sieve 4A - 3 mm beads): (a) SEM pictures showing cubic crystal of LTA of 600 nm and binders; (b) nitrogen sorption at 77 K of Ca-exchanged LTA; (c) kinetic sorption in batch of crushed molecular sieve with a solution of 180 ppm of strontium; (d) fit of the kinetic by a pseudo-second order model.



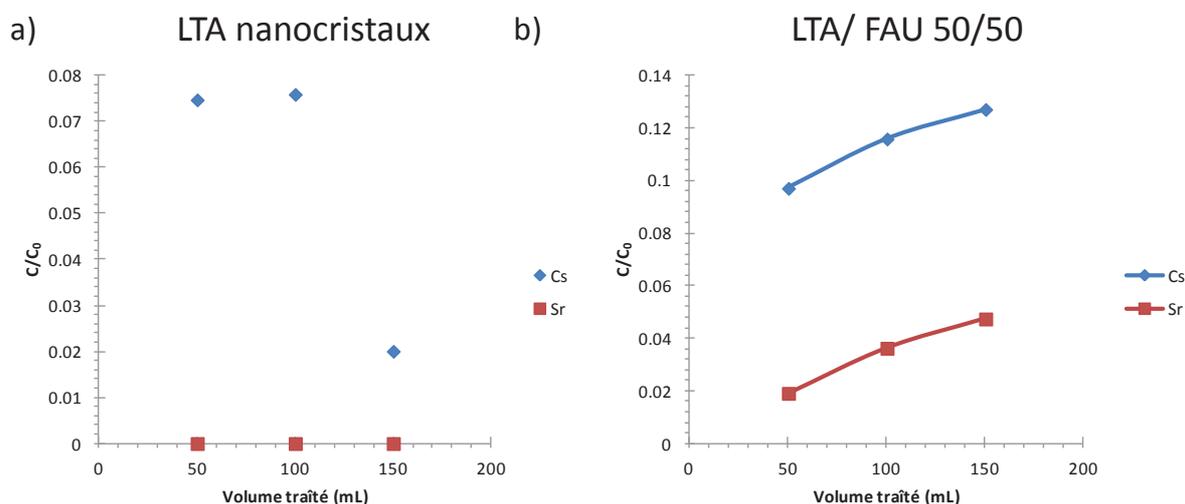
**Fig. S6.7.** Homogeneous particle diffusion model (HPDM) applied to kinetic in batch of  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption for trimodal LTA monoliths M1 and M2 and silico-aluminate monolith M3: (up) plots of  $-\ln(1-X)$  as a function of time for external diffusion limitation, (down) plots of  $-\ln(1-X^2)$  for intraparticle diffusion limitations.

## 6.6 Piégeage simultané strontium/césium

Pour le piégeage simultané des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  en flux continu, deux monolithes ont été testés: le monolithe LTA trimodal (micro-/mésoporeux) composé de nanocristaux (M3) obtenu en deux étapes à  $40^\circ\text{C}$  pendant 20 h et  $70^\circ\text{C}$  pendant 24 h, et le monolithe mixte LTA/FAU (50/50) M22 composé d'une aggrégation de microcristaux de LTA et de FAU-X, ne présentant pas de mésoporosité.

Une solution aqueuse contenant 10 mg/L de  $\text{Sr}^{2+}$  et 10 mg/L de  $\text{Cs}^+$  a été préparée et mise à circuler au travers des deux monolithes de 3 cm gainés à un débit de 0,5 mL/min.

Malheureusement, faute de temps, seuls 3 points ont pu être analysés par chromatographie ionique pour chaque échantillon.



**Figure 6.11.** Rapport concentration en  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  en sortie du monolithe par rapport à la concentration initiale pour une solution de Sr (10 mg/L) et Cs (10 mg/L) à 0,5 mL/min pour le monolithe LTA (a) et le monolithe LTA/FAU (b) de 6 mm de diamètre et 3 cm de long.

Nous pouvons néanmoins faire quelques observations. Le monolithe LTA nanocristaux (M1) conserve sa capacité d'échange totale pour le strontium dans un mélange Sr/Cs puisque tous les ions  $\text{Sr}^{2+}$  sont piégés au moins à 0,2 L/mL. En revanche, le césium n'est pas retenu totalement par la LTA, la LTA retient entre 92 et 98% du  $\text{Cs}^+$ .

Pour le monolithe LTA/FAU, les deux cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  ne sont donc pas totalement piégés. On pourrait penser à une moins bonne sélectivité, mais, ce type de fuite avait été aussi observé pour le piégeage du strontium sur les monolithes LTA microcristaux sans mésoporosité à des débits de 0,5 mL/min. Or, l'ajout de mésoporosité dans les monolithes LTA

a permis de pouvoir régler ce problème à un débit de 0,5 mL/min. Par conséquent, il faudrait créer de la mésoporosité dans les monolithes LTA/FAU, soit en synthétisant des nanocristaux LTA/FAU, ou en ajoutant l'ODTA dans la synthèse, afin d'évaluer l'efficacité de ces matériaux pour un piégeage mixte, à un débit de 0,5 mL/min.





Ce travail de thèse a pour objectif la synthèse de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage en flux continu des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ . Comme nous avons pu le montrer dans l'état de l'art, les monolithes à porosité hiérarchique constituent des microréacteurs très efficaces pour des applications en flux continu. Le transfert de matière important qu'ils permettent, combiné à une faible perte de charge, en font des candidats prometteurs pour des utilisations en catalyse et en adsorption en flux.

Cet objectif a été rempli puisque nous avons réalisé une synthèse de monolithe LTA à porosité trimodale micro/méso/macroporeux qui présente une très grande efficacité pour le piégeage des ions  $\text{Sr}^{2+}$  en flux continu. Ce matériau constitue une amélioration du monolithe LTA micro/macroporeux synthétisé lors d'une thèse précédente. L'ajout de mésoporosité dans les monolithes LTA augmente très nettement (27 fois) le taux d'échange cationique lors du piégeage du strontium par rapport au monolithe LTA composé de microcristaux sans mésoporosité. Pour une solution de strontium à 10 mg/L, 4 litres de solution ont été traités efficacement avec un monolithe LTA de 6 mm de diamètre et 3 cm de long pour un débit de 0,5 mL/min soit en écriture normalisée : 4200 BV ont été efficacement traités à un débit de 35 BV/h. Les monolithes LTA à porosité hiérarchique trimodale sont donc extrêmement prometteurs pour diverses applications nécessitant une amélioration de la vitesse d'échange cationique dans des conditions d'écoulement en flux continu. Ce travail d'optimisation a été réalisé en plusieurs étapes. Nous avons d'abord optimisé la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique, qui sont les matériaux de départ de toutes nos synthèses. Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des monolithes avec une grande surface spécifique d'environ 700 m<sup>2</sup>/g et des tailles de mésopores ajustables entre 4 et 12 nm. Des tailles de mésopores supérieures jusqu'à 25 nm peuvent également être obtenues mais avec une diminution de la surface spécifique.

L'optimisation des monolithes de silice a également porté sur leur taille macroscopique. En effet, l'augmentation du diamètre des monolithes rend leur synthèse délicate, car le matériau devient sensible aux gradients de concentration et de pH. Nous avons mis au point un protocole avec ajout d'urée comme source *in-situ* d'ammoniac. Nous avons pu alors obtenir des monolithes de diamètre de 3 cm et stables avec un séchage classique. En revanche, nous avons perdu le contrôle sur la macroporosité des monolithes. Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre l'effet de l'urée sur la séparation de phase, et ainsi ajuster d'autres paramètres (quantité d'urée, quantité d'acide, moment où l'urée est ajoutée) pour avoir un contrôle total sur la morphologie et la porosité des matériaux.

---

Ces monolithes de silice ont ensuite été utilisés pour effectuer leur transformation pseudomorphique en monolithes zéolithiques. Nous avons, dans un premier temps, reproduit la synthèse des monolithes LTA micro/macroporeux. Nous avons développé un protocole détaillé permettant de réaliser une transformation où l'on conserve la morphologie du matériau de départ tout en gardant une très bonne stabilité. Nous avons ensuite amélioré cette synthèse par ajout de mésoporosité dans ces matériaux. Nous avons balayé une grande palette de techniques utilisées en bibliographie pour obtenir de la mésoporosité dans les zéolithes. Nous avons tout d'abord contrôlé les phénomènes de nucléation et croissance des zéolithes en jouant sur les temps de murissement et les temps et températures de cristallisation afin d'obtenir des nanocristaux de LTA, et ainsi une mésoporosité interparticulaire. Un matériau optimum présentant une mésoporosité homogène de 30 nm a été réalisé soit avec un murissement à 40°C pendant 20 h et une cristallisation à 70°C pendant 24 h, soit avec un murissement de 48 h à 40°C et une cristallisation à 80°C pendant 6 h. Ces monolithes LTA présentent des squelettes formés de nanocristaux de 100 nm à l'intérieur et de 400 nm à l'extérieur. Les mécanismes de formation de ces nanocristaux impliquent l'effet de deux flux de nucléation ayant des vitesses de cristallisation différentes, provenant d'un gel à la surface extérieure du squelette en contact avec la solution, et à partir d'un gel confiné dans le cœur du squelette nécessitant la diffusion des espèces en solution dans la synthèse.

L'utilisation de molécules organiques dans la synthèse des monolithes LTA a montré que les organosilanes ralentissent les vitesses de cristallisation des zéolithes, tandis que les ammoniums quaternaires (comme le CTAB) ont l'effet inverse. Une molécule telle que l'ODTA, qui est composé d'une partie silane et d'une partie ammonium quaternaire, combine les deux effets précédents et nous a permis d'obtenir un monolithe LTA dont les cristaux de 700 nm présentent une double mésoporosité à 40 et 15 nm.

Enfin, nous avons essayé de conserver la mésoporosité de départ des monolithes de silice en réalisant un "*hard-templating*" à l'aide de carbone. Les résultats de cette partie n'ont pas été concluants car le monolithe a été cassé pendant l'étape de calcination à haute température, en revanche, elle nous a permis de maîtriser l'empreinte en carbone des monolithes de silice en contrôlant le taux de remplissage des pores. Ceci permet alors d'obtenir des matériaux silice/carbone stables et à porosité contrôlée qui permettent d'envisager plusieurs autres applications, notamment de l'électrocatalyse sous flux.

Dans la cinquième partie de cette thèse, nous avons développé les bases pour la synthèse de monolithes FAU-X. Effectuer cette synthèse à partir de monolithes siliciques

comme pour la LTA a été impossible du fait de la haute basicité que nécessite la synthèse de la FAU-X. Nous avons alors montré qu'en partant de monolithes silice/alumine présentant une vitesse de dissolution plus lente à la place de monolithes siliciques, les monolithes obtenus pouvaient être stables. Des monolithes mixtes FAU-X/LTA micro/macroporeux et stables ont été obtenus avec des teneurs maximales en FAU-X de 45% massiques. Ce monolithe a été testé pour le piégeage simultané du strontium et du césium en flux continu. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de piéger ces deux éléments, mais à fort débit, la capture n'est pas totale à cause des problèmes d'accessibilité aux sites d'échange des zéolithes. Comme pour l'optimisation du monolithe LTA micro/macroporeux il serait nécessaire d'améliorer ce monolithe mixte FAU-X/LTA par création de mésoporosité. Ceci pourrait être fait en utilisant les connaissances acquises lors de la synthèse des monolithes LTA à porosité trimodale en jouant sur les temps et températures de murissement et de cristallisation, ainsi qu'avec l'ajout d'ODTA.

De façon plus globale, cette étude sur la synthèse de monolithe FAU-X a eu l'avantage d'ouvrir des perspectives pour la synthèse d'autres zéolithes sous forme monolithique, en travaillant sur la stabilité du monolithe de départ et notamment sur la quantité d'aluminium à introduire dans le monolithe silice/alumine de départ.

La mise en forme de zéolithes sous forme à la fois de nanocristaux et de monolithes ouvrirait la voie pour l'intensification de nombreux procédés. De plus, ces monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique peuvent également servir comme modèles dans des études fondamentales pour explorer et comprendre la diffusion des ions dans les systèmes poreux multiéchelles en fonction de la taille des pores et de la hiérarchie.

Une autre perspective est l'amélioration de nos monolithes zéolithiques LTA (3-5 cm de diamètre, 15-25 cm de long), grâce à une étude approfondie de la quantité d'urée et d'acide à apporter dans la synthèse, afin d'envisager leur utilisation industrielle pour la décontamination des déchets radioactifs liquides et le traitement des eaux usées. Cette étude devra aussi être complétée par une optimisation du procédé de gainage pour des monolithes plus gros.



# Références bibliographiques



1. <http://www.sfen.org/fr/lenergie-nucleaire-un-atout-pour-la-france>.
2. J. Causse, A. Tokarev, J. Ravaux, M. Moloney, Y. Barre and A. Grandjean, *J Mater Chem A*, 2014, **2**, 9461-9464.
3. K. M. Abd El-Rahman, A. M. El-Kamash, M. R. El-Sourougy and N. M. Abdel-Moniem, *J Radioanal Nucl Ch*, 2006, **268**, 221-230.
4. R. M. Barrer, J. A. Davies and L. V. C. Rees, *J Inorg Nucl Chem*, 1969, **31**, 2599-&.
5. H. S. Sherry, *J Phys Chem-Us*, 1966, **70**, 1158-1168.
6. T. Hijikata, K. Uozumi, T. Tsukada, T. Koyama, K. Ishikawa, S. Ono, S. Suzuki, M. Denton and J. Raymond, *J Nucl Sci Technol*, 2014, **51**, 894-905.
7. A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq and F. Fajula, *New J Chem*, 2011, **35**, 259-264.
8. A. Imhof and D. J. Pine, *Adv Mater*, 1998, **10**, 697-700.
9. N. Brun, S. R. S. Prabakaran, M. Morcrette, C. Sanchez, G. Pecastaings, A. Derre, A. Soum, H. Deleuze, M. Birot and R. Backov, *Adv Funct Mater*, 2009, **19**, 3136-3145.
10. H. Nishihara, S. R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masuda and H. Tamon, *J Mater Chem*, 2006, **16**, 3231-3236.
11. N. Gargiulo, A. Verlotta, A. Peluso, P. Aprea and D. Caputo, *Micropor Mesopor Mat*, 2015, **215**, 1-7.
12. A. G. F. Luck, A. Sachse, B. Coq, F. Fajula, *Actualité Chimique*, 2015, **392**, 23.
13. I. I. Ivanova and E. E. Knyazeva, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 3671-3688.
14. D. Mehlhorn, A. Inayat, W. Schwieger, R. Valiullin and J. Karger, *Chemphyschem*, 2014, **15**, 1681-1686.
15. N. L. Michels, S. Mitchell and J. Perez-Ramirez, *Acs Catal*, 2014, **4**, 2409-2417.
16. A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay and J. L. Rocca, *J Sep Sci*, 2006, **29**, 844-855.
17. G. Puy, C. Demesmay, J. L. Rocca, J. Iapichella, A. Galarneau and D. Brunel, *Electrophoresis*, 2006, **27**, 3971-3980.
18. G. Puy, R. Roux, C. Demesmay, J. L. Rocca, J. Iapichella, A. Galameau and D. Brunel, *J Chromatogr A*, 2007, **1160**, 150-159.
19. J. Babin, J. Iapichella, B. Lefevre, C. Biolley, J. P. Bellat, F. Fajula and A. Galarneau, *New J Chem*, 2007, **31**, 1907-1917.
20. A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau and B. Coq, *Angew Chem Int Edit*, 2009, **48**, 4969-4972.

- 
21. J. Le Bideau, M. Y. Miah, A. Vioux, F. Fajula and A. Galarneau, *J Mater Chem*, 2010, **20**, 964-971.
  22. A. Sachse, A. Galarneau, F. D. R. F. Fajula and B. Coq, *Chem Mater*, 2010, **22**, 4123-4125.
  23. A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux and B. Coq, *Micropor Mesopor Mat*, 2011, **140**, 58-68.
  24. A. Sachse, V. Hulea, A. Finiels, B. Coq, F. Fajula and A. Galarneau, *J Catal*, 2012, **287**, 62-67.
  25. S. Hartmann, A. Sachse and A. Galarneau, *Materials*, 2012, **5**, 336-349.
  26. A. Sachse, R. Ameloot, B. Coq, F. Fajula, B. Coasne, D. De Vos and A. Galarneau, *Chem Commun*, 2012, **48**, 4749-4751.
  27. A. Sachse, A. Merceille, Y. Barre, A. Grandjean, F. Fajula and A. Galarneau, *Micropor Mesopor Mat*, 2012, **164**, 251-258.
  28. N. Linares, S. Hartmann, A. Galarneau and P. Barbaro, *Acs Catal*, 2012, **2**, 2194-2198.
  29. A. Sachse, N. Linares, P. Barbaro, F. Fajula and A. Galarneau, *Dalton T*, 2013, **42**, 1378-1384.
  30. P. Forte, A. Sachse, M. Maes, A. Galarneau and D. De Vos, *Rsc Adv*, 2014, **4**, 1045-1054.
  31. J. J. Vandemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem Eng Sci*, 1956, **5**, 271-289.
  32. V. Wernert, R. Bouchet and R. Denoyel, *Anal Chem*, 2010, **82**, 2668-2679.
  33. K. Hormann, T. Mullner, S. Bruns, A. Holtzel and U. Tallarek, *J Chromatogr A*, 2012, **1222**, 46-58.
  34. D. Stoeckel, C. Kubel, K. Hormann, A. Holtzel, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *Langmuir*, 2014, **30**, 9022-9027.
  35. K. Hormann and U. Tallarek, *J Chromatogr A*, 2014, **1365**, 94-105.
  36. E. M. Renkin, *J Gen Physiol*, 1954, **38**, 225-243.
  37. T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula and D. Plee, *Angew Chem Int Edit*, 2002, **41**, 2590-2592.
  38. T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Brunel, F. Fajula, S. Heinisch, G. Cretier and J. L. Rocca, *Chem Mater*, 2004, **16**, 1725-1731.
  39. B. Lefevre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, R. Skudas and K. Unger, *Chem Mater*, 2005, **17**, 601-607.

40. C. Petitto, A. Galarneau, M. F. Driole, B. Chiche, B. Alonso, F. Di Renzo and F. Fajula, *Chem Mater*, 2005, **17**, 2120-2130.
41. A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki and F. Fajula, *Adv Funct Mater*, 2006, **16**, 1657-1667.
42. J. Iapichella, J. M. Meneses, I. Beurroies, R. Denoyel, Z. Bayram-Hahn, K. Unger and A. Galarneau, *Micropor Mesopor Mat*, 2007, **102**, 111-121.
43. Z. Bayram-Hahn, B. A. Grimes, A. M. Lind, R. Skudas, K. K. Unger, A. Galarneau, J. Iapichella and F. Fajula, *J Sep Sci*, 2007, **30**, 3089-3103.
44. A. Galarneau, N. Calin, J. Iapichella, M. Barrande, R. Denoyel, B. Coasne and F. Fajula, *Chem Mater*, 2009, **21**, 1884-1892.
45. Z. Adem, F. Guenneau, M. A. Springuel-Huet, A. Gedeon, J. Iapichella, T. Cacciaguerra and A. Galarneau, *J Phys Chem C*, 2012, **116**, 13749-13759.
46. E. Ruckenstein and M. C. Tsai, *Aiche J*, 1981, **27**, 697-699.
47. H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *J Chromatogr A*, 1997, **762**, 135-146.
48. K. Nakanishi, *J Porous Mat*, 1997, **4**, 67-112.
49. N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya and T. Ikegami, *J Chromatogr A*, 2002, **965**, 35-49.
50. A. J. McCue, C. J. McRitchie, A. M. Shepherd and J. A. Anderson, *J Catal*, 2014, **319**, 127-135.
51. N. Moitra, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, Y. Zhu, G. Hasegawa, K. Takeda, T. Shimada and K. Nakanishi, *J Mater Chem A*, 2014, **2**, 12535-12544.
52. N. Moitra, A. Matsushima, T. Kamei, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Takeda, Y. Zhu, K. Nakanishi and T. Shimada, *New J Chem*, 2014, **38**, 1144-1149.
53. N. Moitra, K. Kanamori, T. Shimada, K. Takeda, Y. H. Ikuhara, X. Gao and K. Nakanishi, *Adv Funct Mater*, 2013, **23**, 2714-2722.
54. K. Szymanska, W. Pudlo, J. Mrowiec-Bialon, A. Czardybon, J. Kocurek and A. B. Jarzebski, *Micropor Mesopor Mat*, 2013, **170**, 75-82.
55. V. Flexer, N. Brun, R. Backov and N. Mano, *Energ Environ Sci*, 2010, **3**, 1302-1306.
56. V. Flexer, N. Brun, O. Courjean, R. Backov and N. Mano, *Energ Environ Sci*, 2011, **4**, 2097-2106.
57. V. Flexer, N. Brun, M. Destribats, R. Backov and N. Mano, *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**, 6437-6445.

- 
58. N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano and M. M. Titirici, *Chemsuschem*, 2013, **6**, 701-710.
  59. C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly, P. Adelhelm and C. J. Drummond, *Chem Mater*, 2009, **21**, 5300-5306.
  60. G. Hasegawa, M. Sannohe, Y. Ishihara, K. Kanamori, K. Nakanishi and T. Abe, *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**, 8736-8743.
  61. L. H. Yu, N. Brun, K. Sakaushi, J. Eckert and M. M. Titirici, *Carbon*, 2013, **61**, 245-253.
  62. G. Hasegawa, K. Morisato, K. Kanamori and K. Nakanishi, *J Sep Sci*, 2011, **34**, 3004-3010.
  63. G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi and T. Hanada, *J Am Ceram Soc*, 2010, **93**, 3110-3115.
  64. Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Miura and K. Hirao, *Chem Mater*, 2007, **19**, 3393-3398.
  65. R. Candia, B. S. Clausen and H. Topsoe, *J Catal*, 1982, **77**, 564-566.
  66. S. Harris and R. R. Chianelli, *J Catal*, 1986, **98**, 17-31.
  67. S. Bag, A. F. Gaudette, M. E. Bussell and M. G. Kanatzidis, *Nat Chem*, 2009, **1**, 217-224.
  68. G. Leyral, M. Ribes, L. Courtheoux, D. Uzio and A. Pradel, *Eur J Inorg Chem*, 2012, 4967-4971.
  69. N. Moitra, S. Fukumoto, J. Reboul, K. Sumida, Y. Zhu, K. Nakanishi, S. Furukawa, S. Kitagawa and K. Kanamori, *Chem Commun*, 2015, **51**, 3511-3514.
  70. Y. Zhu, T. Shimizu, T. Kitajima, K. Morisato, N. Moitra, N. Brun, T. Kiyomura, K. Kanamori, K. Takeda, H. Kurata, M. Tafu and K. Nakanishi, *New J Chem*, 2015, **39**, 2444-2450.
  71. G. Hasegawa, A. Kitada, S. Kawasaki, K. Kanamori, K. Nakanishi, Y. Kobayashi, H. Kageyama and T. Abe, *J Electrochem Soc*, 2015, **162**, A77-A85.
  72. X. Z. Guo, K. Nakanishi, K. Kanamori, Y. Zhu and H. Yang, *J Eur Ceram Soc*, 2014, **34**, 817-823.
  73. Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi and M. Takahashi, *J Mater Chem A*, 2013, **1**, 7702-7708.
  74. O. Ruzimuradov, G. Hasegawa, K. Kanamori and K. Nakanishi, *J Am Ceram Soc*, 2011, **94**, 3335-3339.

75. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic Press, London ; New York, 1982.
76. J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2006.
77. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**, 603-619.
78. L. L. F. Rouquerol, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, ed., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur.
79. J. B. Condon, ed., *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
80. A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre and F. Di Renzo, *Micropor Mesopor Mat*, 1999, **27**, 297-308.
81. V. Valtchev and S. Mintova, *Micropor Mesopor Mat*, 2001, **43**, 41-49.
82. A. G. Dong, Y. J. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. H. Zhang and Z. Gao, *Chem Mater*, 2002, **14**, 3217-3219.
83. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J Am Chem Soc*, 1951, **73**, 373-380.
84. W. D. Harkins and G. Jura, *J Am Chem Soc*, 1944, **66**, 1362-1366.
85. J. R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis : science and technology*, Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1981.
86. A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula and B. Coasne, *Langmuir*, 2014, **30**, 13266-13274.
87. Broekhof, Jc and J. H. Deboer, *J Catal*, 1968, **10**, 377-&.
88. L. Guillemot, T. Biben, A. Galarneau, G. Vigier and E. Charlaix, *P Natl Acad Sci USA*, 2012, **109**, 19557-19562.
89. M. F. Toney, ed., *Encyclopedia of Materials Characterization*, Manning Publications, Greenwich, 1992.
90. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, 1918, **2**, 98-100.
91. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall Mater*, 1953, **1**, 22-31.
92. R. McIlwrick, Darmstadt, 2006.
93. C. J. Brinker, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
94. E. L. Huston, J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Acta Metall Mater*, 1966, **14**, 1053-&.
95. P. I. Flory, *J Chem Phys*, 1942, **10**, 51-61.
96. A. Sachse, in *Ecole Nationale Supérieure de Chimie*, Montpellier, 2011.
97. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J Am Chem Soc*, 1938, **60**, 309-319.

- 
98. B. Coasne, A. Galarneau, R. J. M. Pellenq and F. Di Renzo, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 4141-4171.
99. F. Di Renzo, D. Desplandier, A. Galarneau and F. Fajula, *Catal Today*, 2001, **66**, 75-79.
100. R. Miyamoto, Y. Ando, C. Kurusu, H. Z. Bai, K. Nakanishi and M. Ippommatsu, *J Sep Sci*, 2013, **36**, 1890-1896.
101. R. M. Pearson and J. A. B. Smith, *Biochem J*, 1943, **37**, 148-153.
102. R. K. Iler, *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, New York, 1979.
103. J. Padin, S. U. Rege, R. T. Yang and L. S. Cheng, *Chem Eng Sci*, 2000, **55**, 4525-4535.
104. F. J. Varela-Gandia, A. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castello and D. Cazorla-Amoros, *J Membrane Sci*, 2011, **378**, 407-414.
105. D. Saha, Z. B. Bao, F. Jia and S. G. Deng, *Environ Sci Technol*, 2010, **44**, 1820-1826.
106. S. Mintova, S. Y. Mo and T. Bein, *Chem Mater*, 2001, **13**, 901-905.
107. H. Lin, K. Imakita, S. C. R. Gui and M. Fujii, *J Appl Phys*, 2014, **116**.
108. E. Coutino-Gonzalez, M. B. J. Roeffaers, B. Dieu, G. De Cremer, S. Leyre, P. Hanselaer, W. Fyen, B. Sels and J. Hofkens, *J Phys Chem C*, 2013, **117**, 6998-7004.
109. Y. Petit de Pena, W. Rondon, *Amer. J. Anal. Chem.*, 2013, **4**, 387-397.
110. R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut and S. van Donk, *Chemcatchem*, 2011, **3**, 67-81.
111. Z. Qin, L. Lakiss, J. P. Gilson, K. Thomas, J. M. Goupil, C. Fernandez and V. Valtchev, *Chem Mater*, 2013, **25**, 2759-2766.
112. S. Alfaro, C. Rodriguez, M. A. Valenzuela and P. Bosch, *Mater Lett*, 2007, **61**, 4655-4658.
113. T. Brar, P. France and P. G. Smirniotis, *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**, 1133-1139.
114. S. Mintova, J. P. Gilson and V. Valtchev, *Nanoscale*, 2013, **5**, 6693-6703.
115. V. P. Valtchev, L. Tosheva and K. N. Bozhilov, *Langmuir*, 2005, **21**, 10724-10729.
116. L. Dimitrov, V. Valtchev, D. Nihtianova and Y. Kalvachev, *Cryst Growth Des*, 2011, **11**, 4958-4962.
117. A. Palcic, S. Bosnar, D. Bosnar, J. Kontrec and J. Bronic, *Acta Chim Slov*, 2015, **62**, 130-135.
118. A. Palcic, J. Bronic, D. Brlek and B. Subotic, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 1215-1220.
119. S.P. Zhdanov, N.N. Samulevich, *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites* L.V. Rees, Heyden, London-Philadelphia-Rheine, 1980, p 75

120. B. S. J. Bronic, I. Smit, L.A. Despotovic, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **37**, 107.
121. K. Cho, H. S. Cho, L. C. de Menorval and R. Ryoo, *Chem Mater*, 2009, **21**, 5664-5673.
122. F. Hasan, R. Singh and P. A. Webley, *Micropor Mesopor Mat*, 2012, **160**, 75-84.
123. S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev and T. Bein, *Science*, 1999, **283**, 958-960.
124. S. Mintova, B. Fieres and T. Bein, *Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium, Pts a and B*, 2002, **142**, 223-229.
125. G. S. Zhu, S. L. Qiu, J. H. Yu, Y. Sakamoto, F. S. Xiao, R. R. Xu and O. Terasaki, *Chem Mater*, 1998, **10**, 1483-1486.
126. J. Sinkankas, *Mineralogy for amateurs*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1964.
127. B. Coasne, A. Galarneau, C. Gerardin, F. Fajula and F. Villemot, *Langmuir*, 2013, **29**, 7864-7875.
128. Z. T. Xue, J. H. Ma, W. M. Hao, X. Bai, Y. H. Kang, J. H. Liu and R. F. Li, *J Mater Chem*, 2012, **22**, 2532-2538.
129. M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu and C. H. Christensen, *Chem Mater*, 2007, **19**, 2915-2917.
130. X. X. Wang, G. Li, W. H. Wang, C. Z. Jin and Y. Y. Chen, *Micropor Mesopor Mat*, 2011, **142**, 494-502.
131. S. Ikeda, K. Tachi, Y. H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, T. Harada and M. Matsumura, *Chem Mater*, 2007, **19**, 4335-4340.
132. A. Radulovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic and D. Arandjelovic, *Thermochim Acta*, 2010, **511**, 37-42.
133. J. G. Thompson, R. L. Withers, A. K. Whittaker, R. M. Traill and J. D. Fitz Gerald, *J Solid State Chem*, 1993, **104**, 59-73.
134. W. P. R. Xu, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *The Chemistry of Zeolites and Related Porous Solids: Synthesis and Structure*, Wiley & Sons, Singapore, 2007, p. 357.
135. M. Manko, J. Vittenet, J. Rodriguez, D. Cot, J. Mendret, S. Brosillon, W. Makowski and A. Galarneau, *Micropor Mesopor Mat*, 2013, **176**, 145-154.
136. A. R. Garcia-Soto, G. Rodriguez-Nino and C. A. Trujillo, *Ing Invest*, 2013, **33**, 22-27.
137. H. E. Robson, *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 2001.
138. S. Mintova and V. Valtchev, *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*, 1999, **125**, 141-148.

- 
139. A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker and W. Schwieger, *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**, 1962-1965.
140. B. A. Holmberg, H. T. Wang, J. M. Norbeck and Y. S. Yan, *Micropor Mesopor Mat*, 2003, **59**, 13-28.
141. R. P. Townsend, E. N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 2001, **137** 467.
142. A. Malekpour, A. Samadi-Maybodi and M. R. Sadati, *Braz J Chem Eng*, 2011, **28**, 669-677.
143. A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barre and A. Grandjean, *Sep Purif Technol*, 2012, **96**, 81-88.
144. J. Lehto, L. Brodtkin, R. Harjula and E. Tusa, *Nucl Technol*, 1999, **127**, 81-87.
145. E. Tusa, *Efficiency Of Fortum's CsTreat® And SrTreat® In Cesium And Strontium Removal In Fukushima Daiichi NPP, ENC2014, European Nuclear Conference*, 11-14 May 2014, Marseille, France.
146. O. Oleksiienko, I. Levchuk, M. Sitarz, S. Meleshevyh, V. Strelko and M. Sillanpaa, *J Colloid Interf Sci*, 2015, **438**, 159-168.
147. A. M. El-Kamash, *J Hazard Mater*, 2008, **151**, 432-445.
148. J. Kaerger, *Chem. Phys. Chem.*, 2015, **16**, 24-51.
149. D. Mehlhorn, R. Valiulin, J. Kaerger, K. Cho and R. Ryoo, *Chem.Phys. Chem.*, 2012, **13**, 1495-1499.
150. B. Said, T. Cacciaguerra, F. Tancret, F. Fajula and A. Galarneau, *Micropor Mesopor Mat*, 2016, **227**, 176-190.
151. J. C. M. W.J. Weber, J. Sanitary, *Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, **89**, 31.
152. R. W. Broach, E. P. Boldingh, D. Y. Jan, G.J. Lewis, J. G. Moscoso and J. C. Brinker, *J. Catal.*, 2013, **308**, 142-153.
153. G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert and C. Robert, *Sep Purif Technol*, 2007, **53**, 97-110.
154. E. Metwally, R. O. A. Rahman and R. R. Ayoub, *Radiochim Acta*, 2007, **95**, 409-416.
155. S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Karger and J. Perez-Ramirez, *Nature Communications*, 2015, doi: 10.1038/ncomms9633.
156. W. J. Weber, J. C. Morris and J. Sanitary, *Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, **89**, 31-60
157. G. McKay, M. El Geundi and M.M. Nassar, *Wat. Res.*, 1988, **22**, 1527-1533.
158. J. D. Le Roux, A. W. Bryson and B. D. Young, *J. Afr. Inst. Min. Metall.*, 1991, **91**, 95-103.

159. S. D. Faust and O. M. Aly, *Adsorption processes for water treatment*, 1986, Boston, USA
160. Z. Z. Chowdhury, S. M. Zain, A. K. Rashid, R. F. Rafique and K. Khalid, *J Chem-Ny*, 2013.
161. H. C. Thomas, *J Am Chem Soc*, 1944, **66**, 1664-1666.

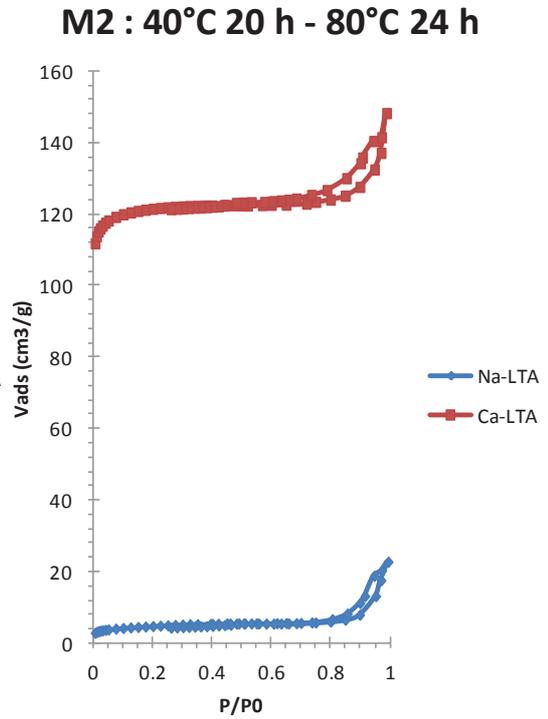
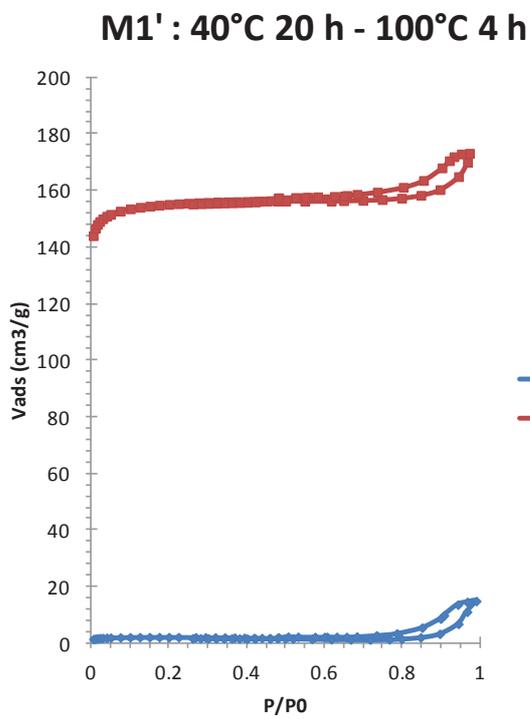
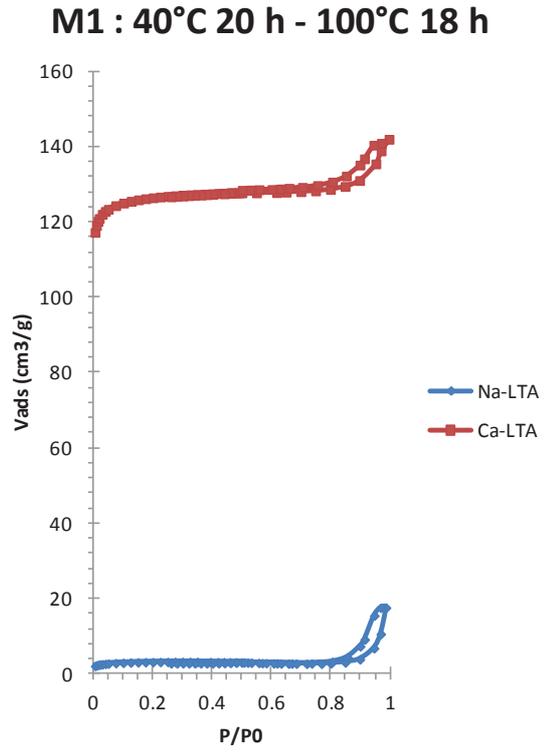
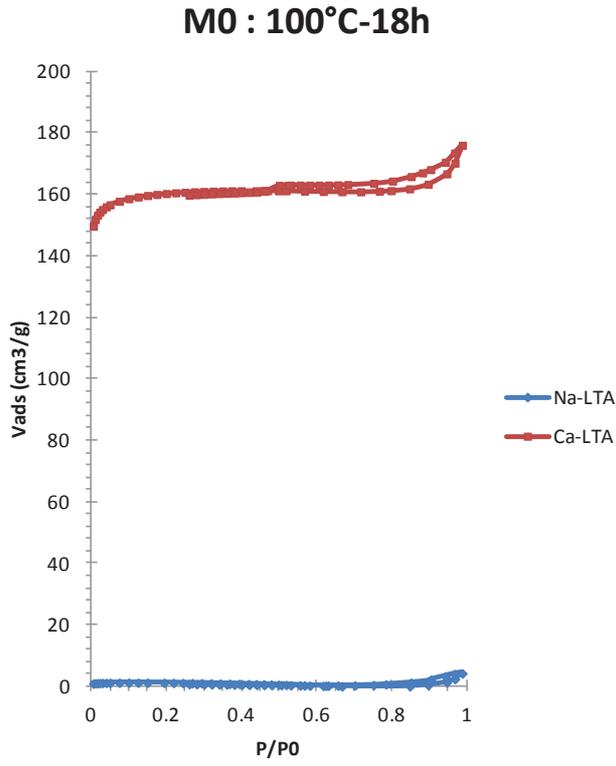


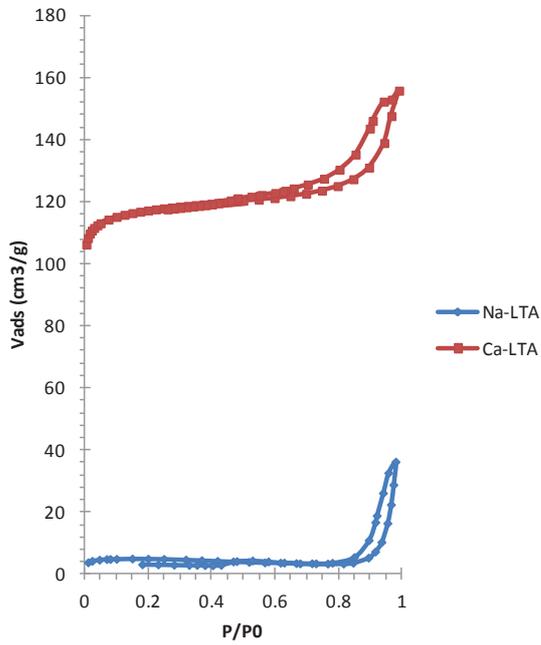
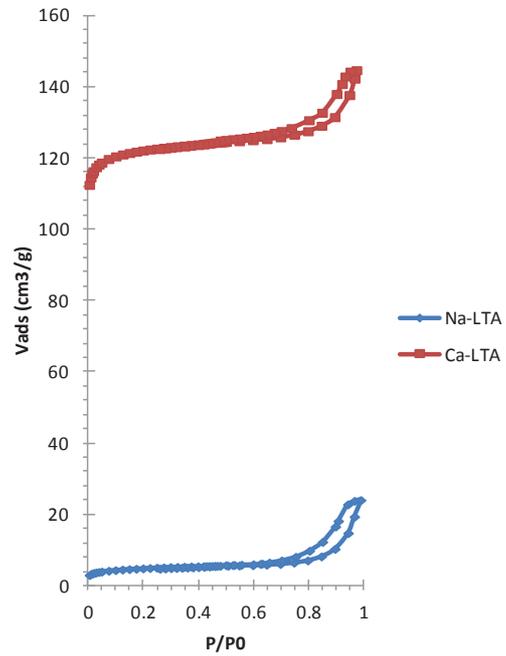
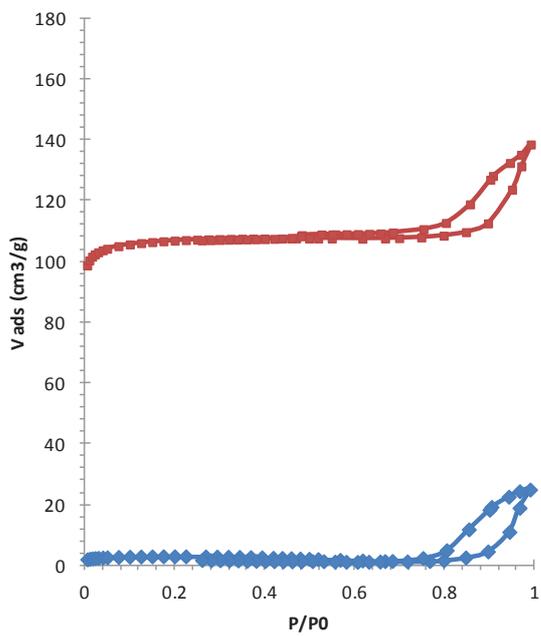
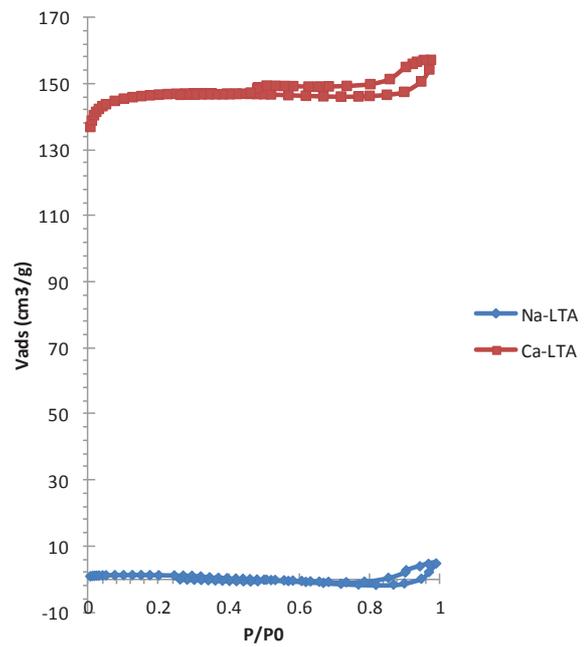
# ANNEXES

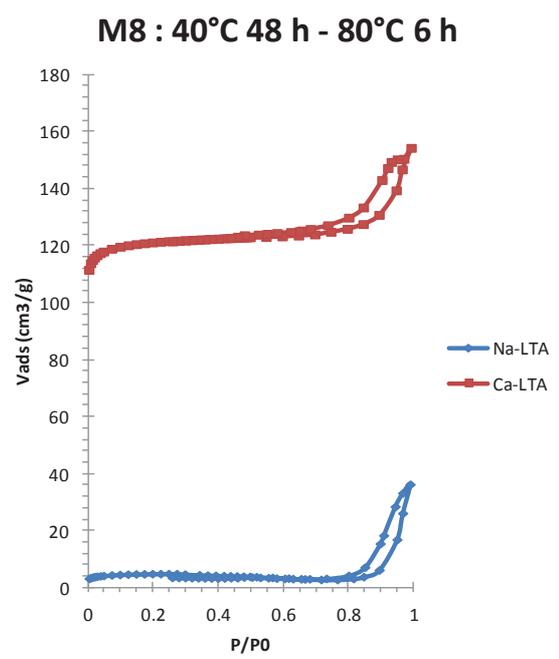
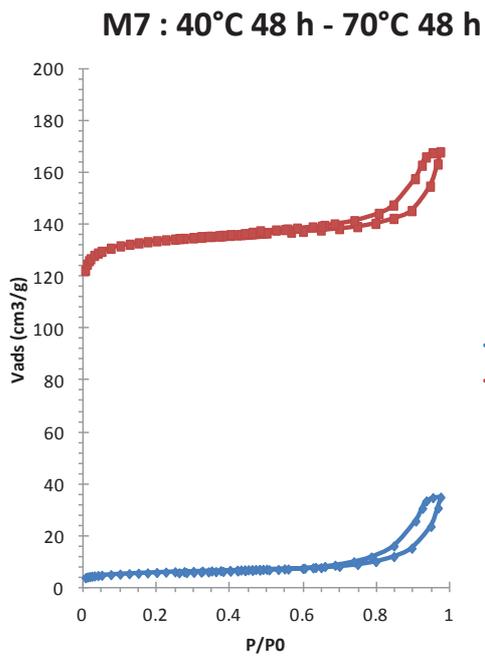
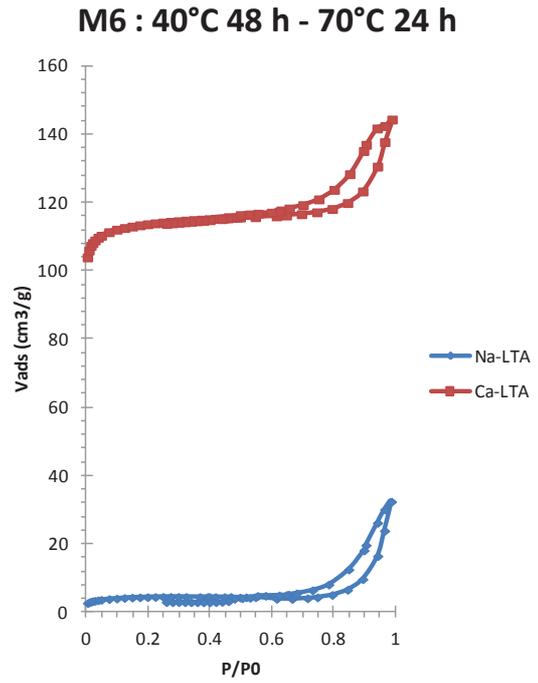
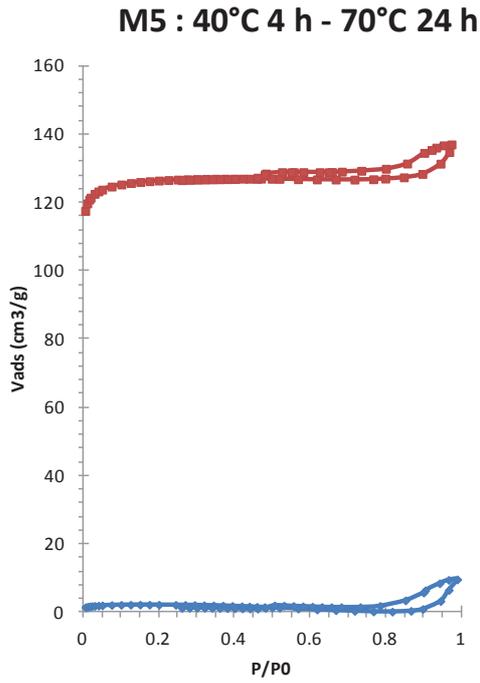


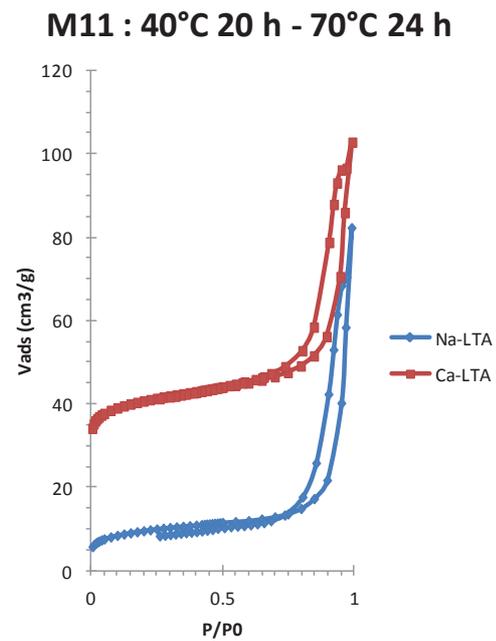
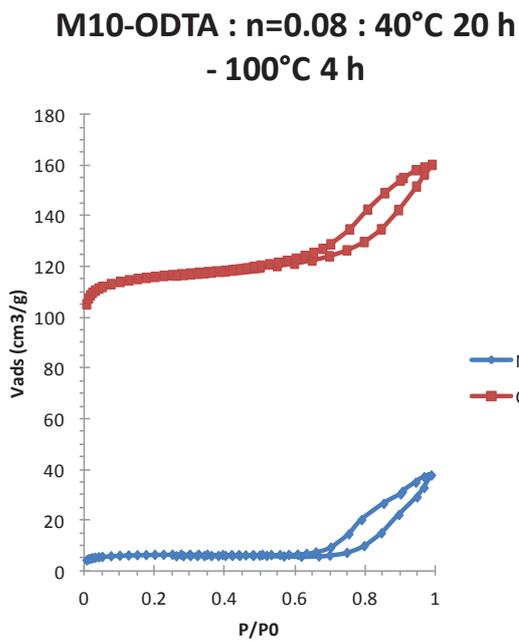
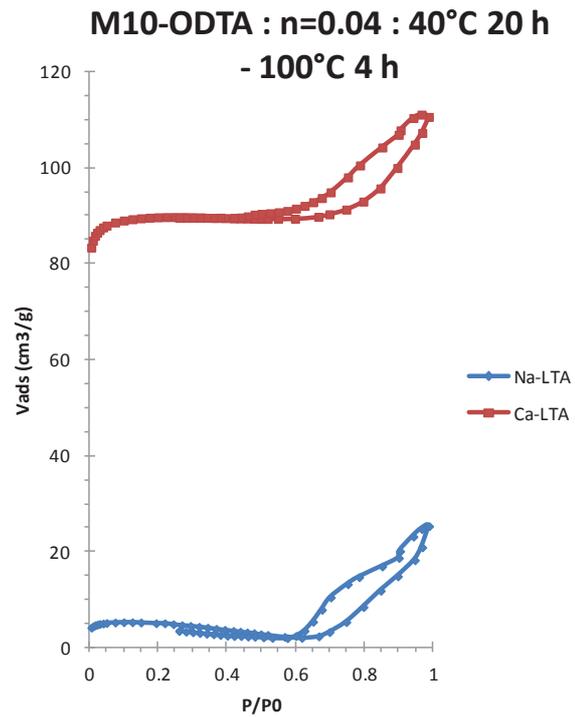
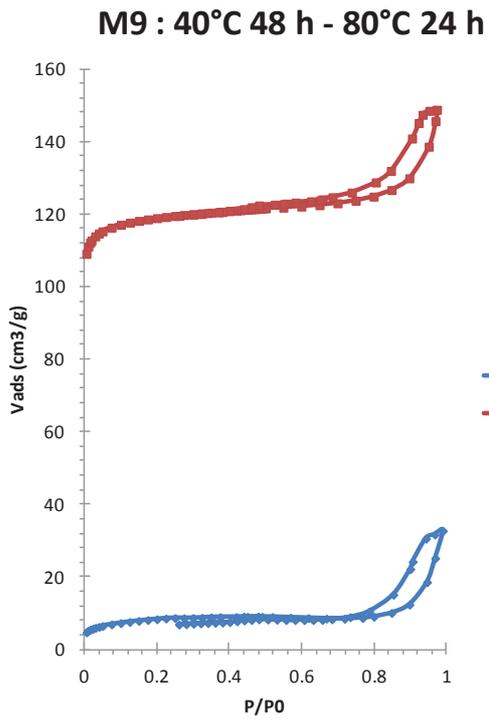
**Annexe 1 : Caractérisation des monolithes LTA synthétisé**

Monolithe	Nom de synthèse	Nom du post-traitement
M0	7033 C	PT1891
M1	6980 C	PT1886
M1'	6811 C	PT1788
M2	6575 C	PT1689
M3	6558 C	PT1837
M3'	6823 C	PT1801
M3''	6895C	PT1896
M4	6813 C	PT1790
M5	6812 C	PT1789
M6	6904 C	PT1836
M7	6973 C	PT1892
M8	6935 C	PT1840
M9	6936 C	PT1843
M10-ODTA	6821 C	PT1792
M11-ODTA	6822 C	PT1793
M12-NH-Ph	6668 C	PT1710
M13-NH-Ph	6806 C	PT1784
M14-NH <sub>2</sub>	6656 C	PT1708
M15-NH <sub>2</sub>	6805 C	PT1783
M16-CTAB	6826C	PT1804
M17-CTAB	6825C	PT1803

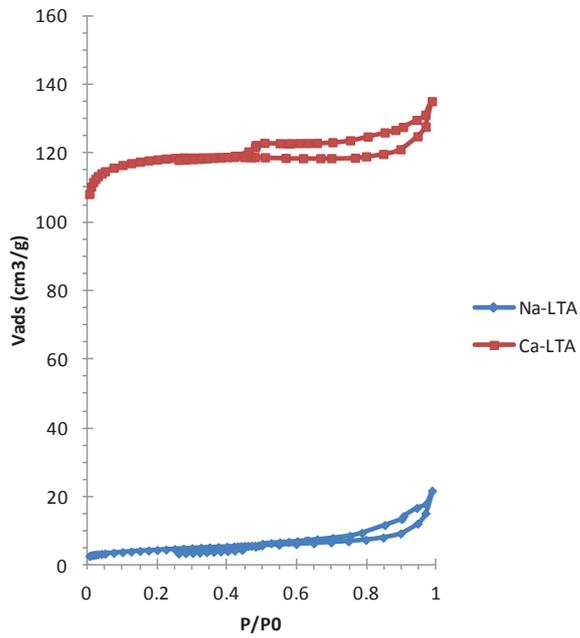


**M3 : 40°C 20 h - 70°C 24 h****M3' : 40°C 20 h - 70°C 4 d****M3'' : 40°C 20 h - 70°C 8 h****M4 : 40°C 1 h - 70°C 24 h**

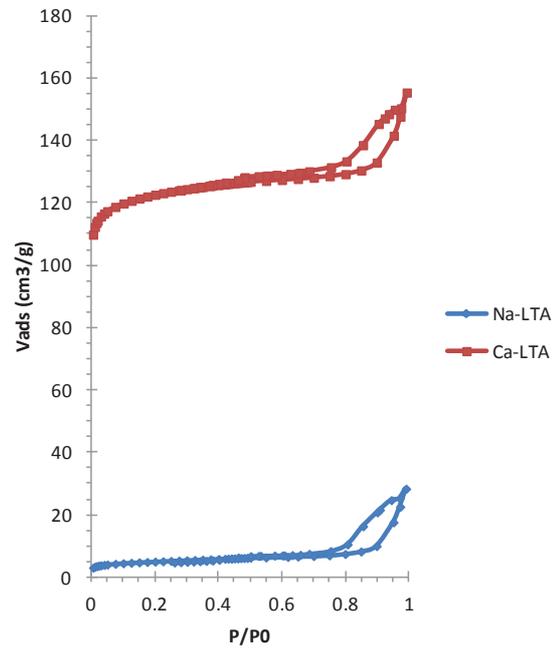




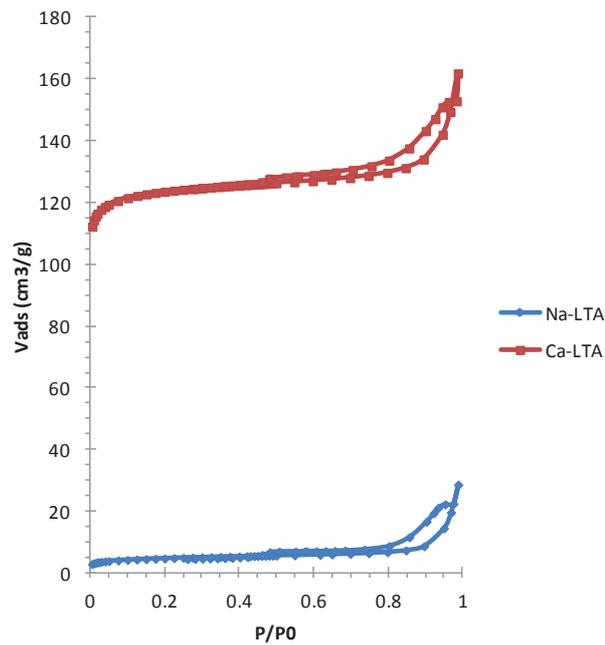
**M12 : 40°C 20 h - 100°C 4 h**

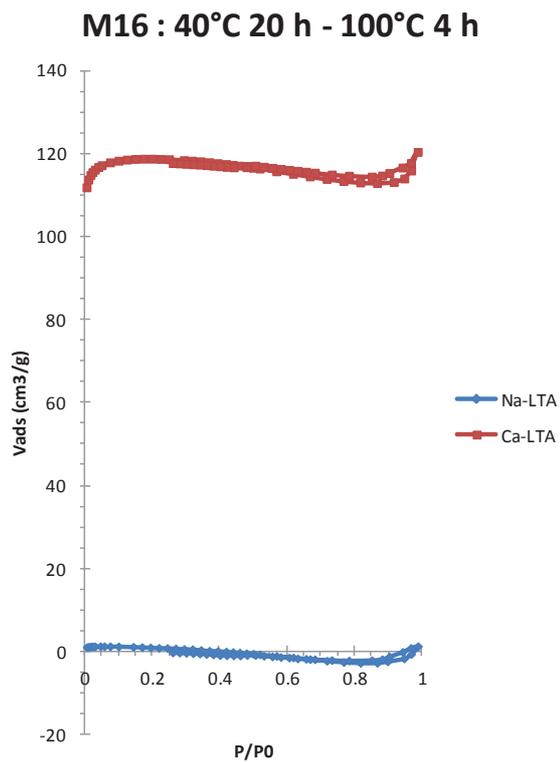
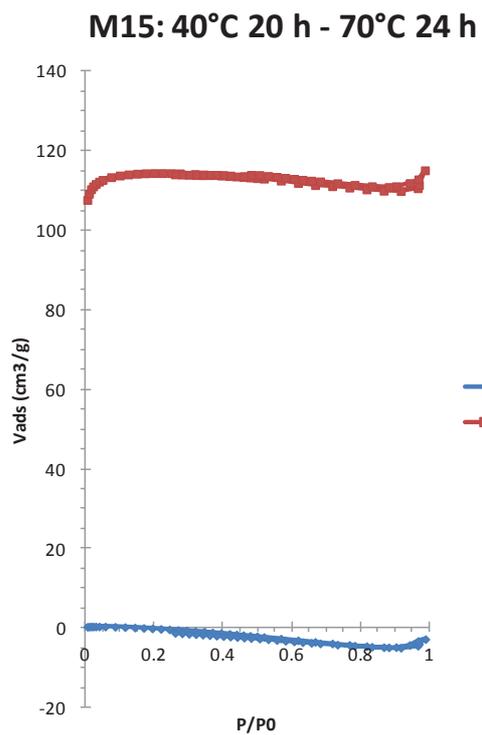


**M13 : 40°C 20 h - 70°C 24 h**

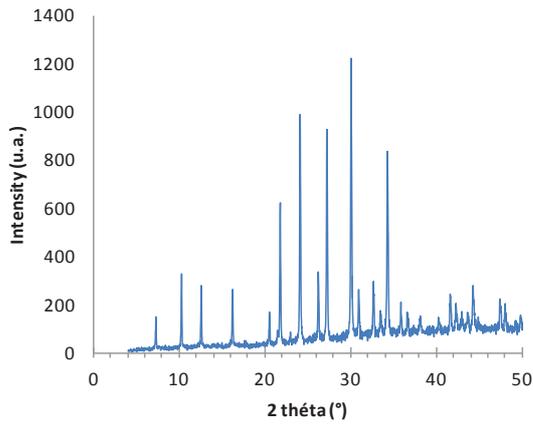


**M14 : 40°C 20 h - 100°C 4 h**

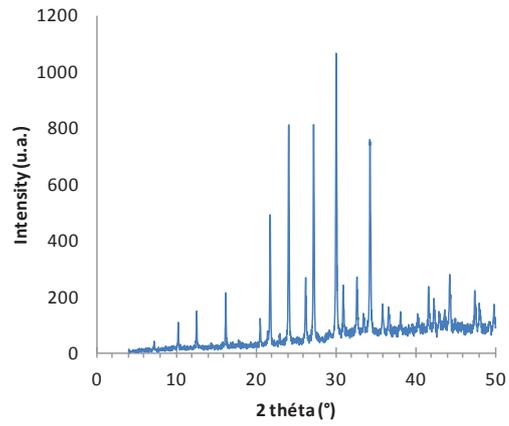




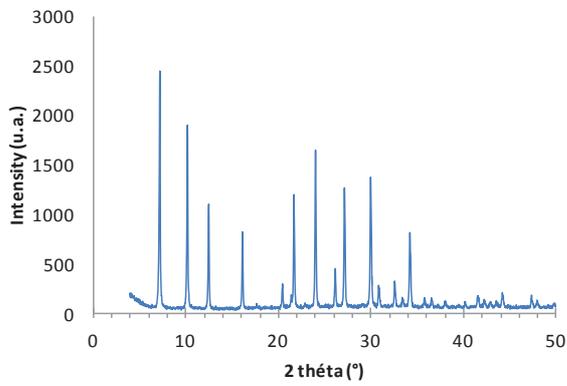
**M0 : 100°C-18h**



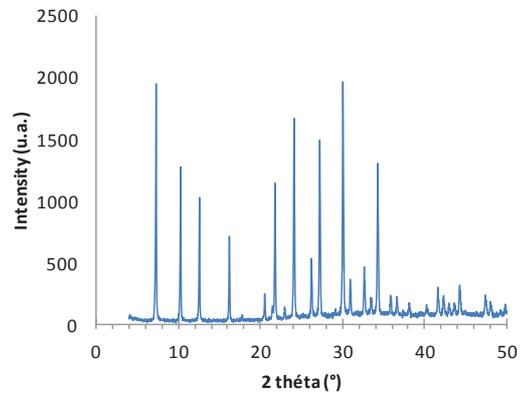
**M1 : 40°C 20 h - 100°C 18 h**



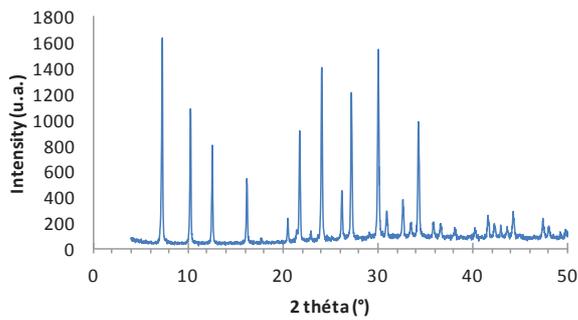
**M1' : 40°C 20 h - 100°C 4 h**



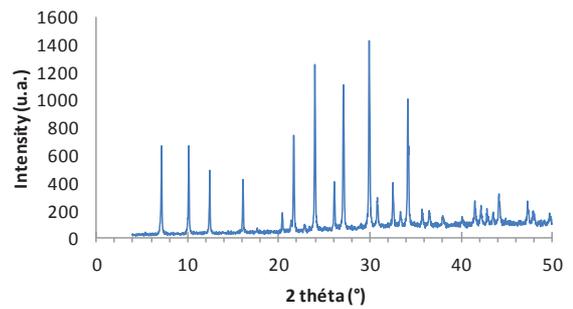
**M2 : 40°C 20 h - 80°C 24 h**

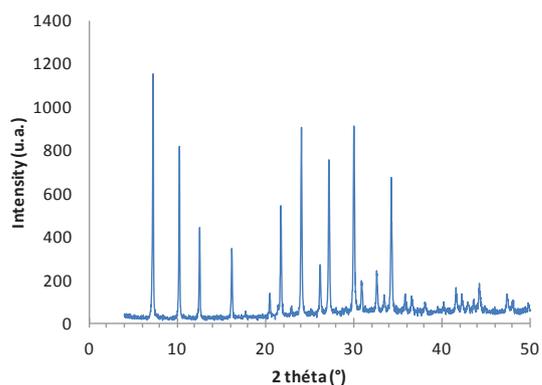
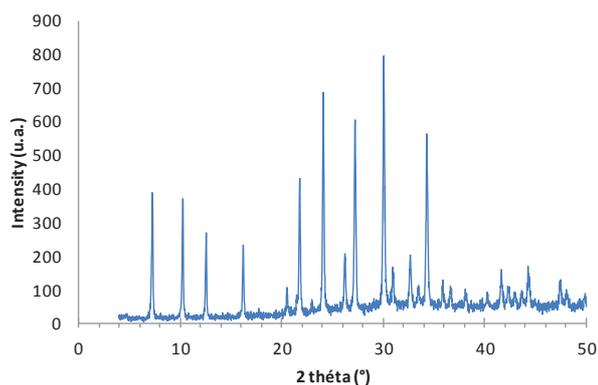
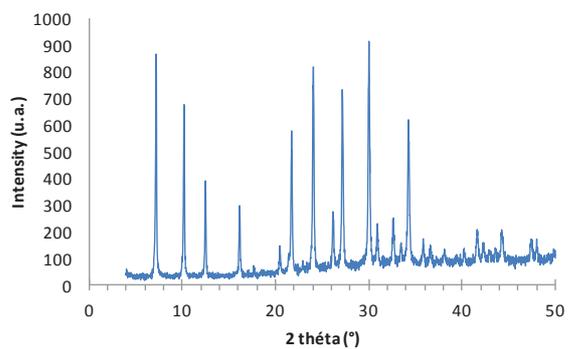
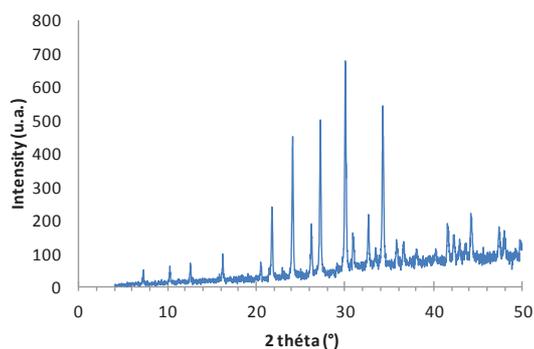
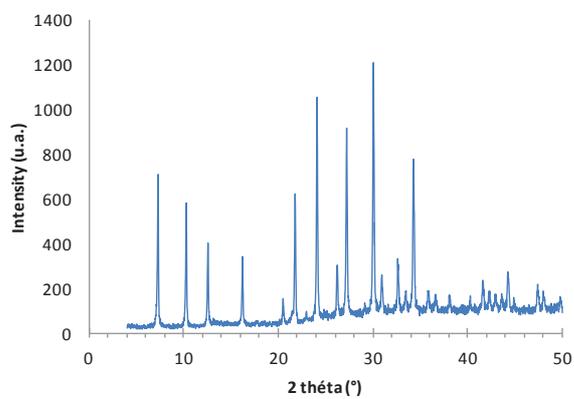
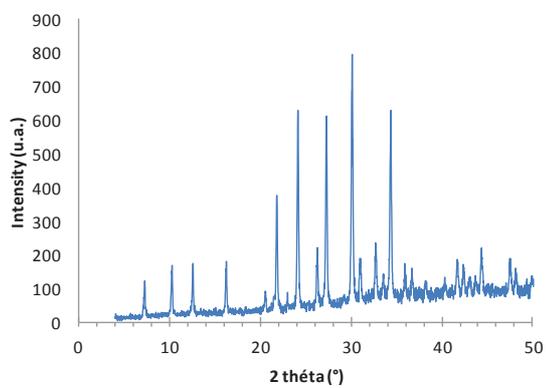


**M3 : 40°C 20 h - 70°C 24 h**



**M3' : 40°C 20 h - 70°C 4 d**

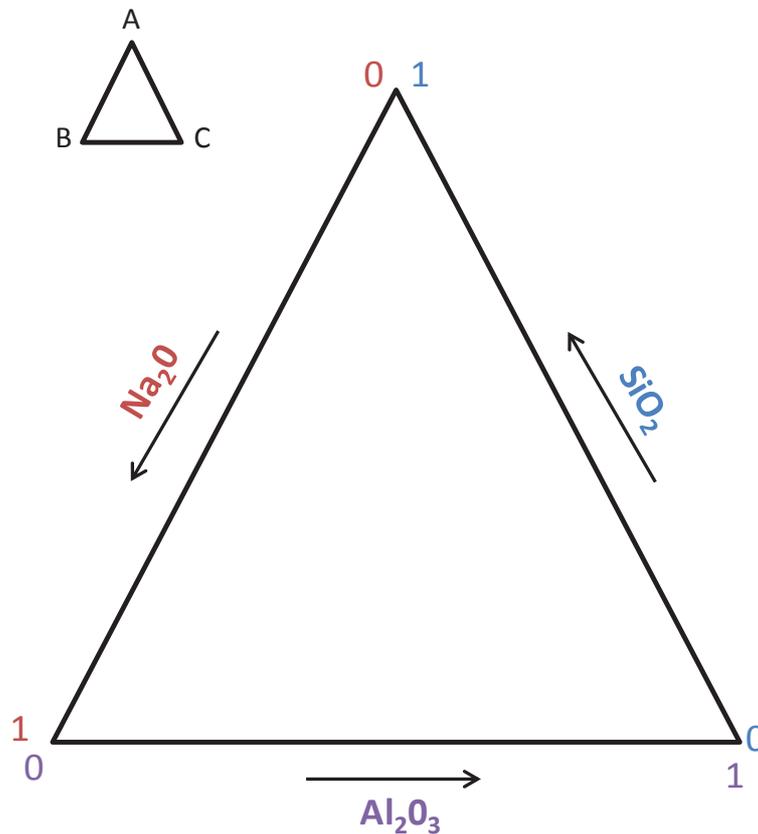


**M4 : 40°C 1 h - 70°C 24 h****M5 : 40°C 4 h - 70°C 24 h****M6 : 40°C 48 h - 70°C 24 h****M7 : 40°C 48 h - 70°C 48 h****M8 : 40°C 48 h - 80°C 6 h****M9 : 40°C 48 h - 80°C 24 h**

---

## Annexe 2 : Lecture et placement d'un point sur un diagramme ternaire

Un diagramme ternaire se présente sous la forme d'un triangle dans lequel chaque côté correspond à une proportion en espèce pure de chaque élément.



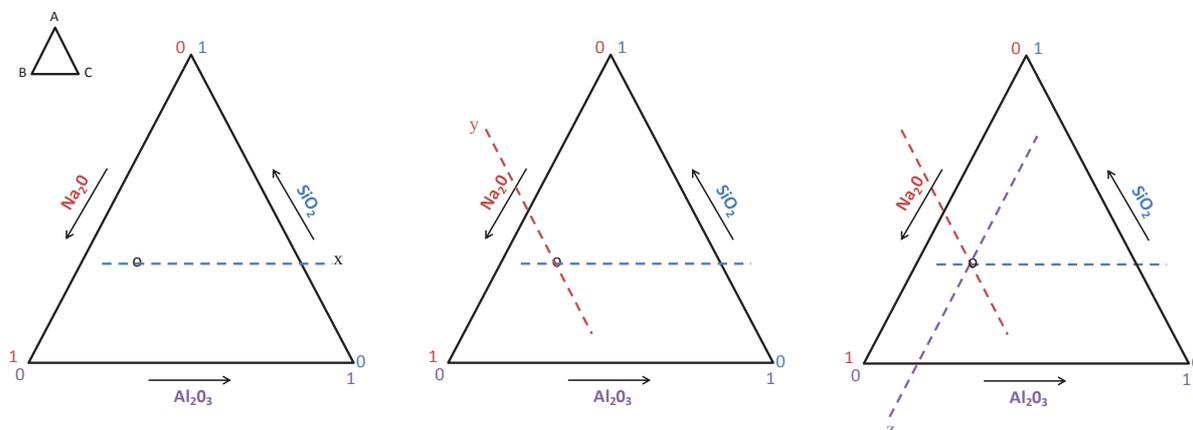
Dans notre cas, le côté AC représente la quantité en  $\text{SiO}_2$ , le côté AB celle en  $\text{Na}_2\text{O}$  et le côté BC celle en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les flèches et les graduations indiquent le sens de lecture de la valeur pour chaque côté.

### Lecture d'un diagramme :

Soit un point X dans le diagramme ternaire. Pour déterminer la composition molaire de ce point, il suffit, pour chaque élément, de tracer la parallèle au côté opposé de chaque point pour lequel l'élément a la valeur 1 et qui coupe l'axe correspondant à cet élément.

Dans notre cas, pour connaître la quantité x en  $\text{SiO}_2$ , on prendra la parallèle à BC passant par O et coupant le côté AC en x. Pour la quantité y en  $\text{Na}_2\text{O}$ , on prendra la parallèle

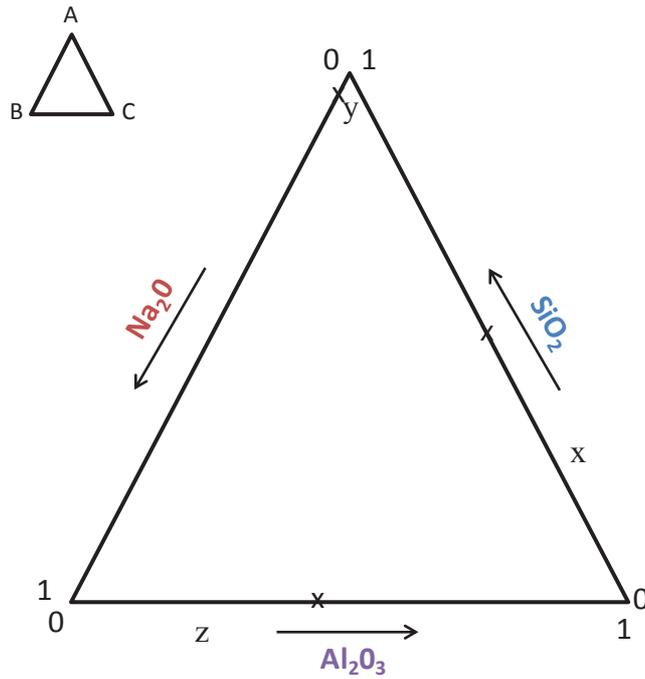
à AC passant par O et coupant le côté AB en y, et pour la quantité z en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on prendra la parallèle à AB passant par O et coupant le côté BC en z.



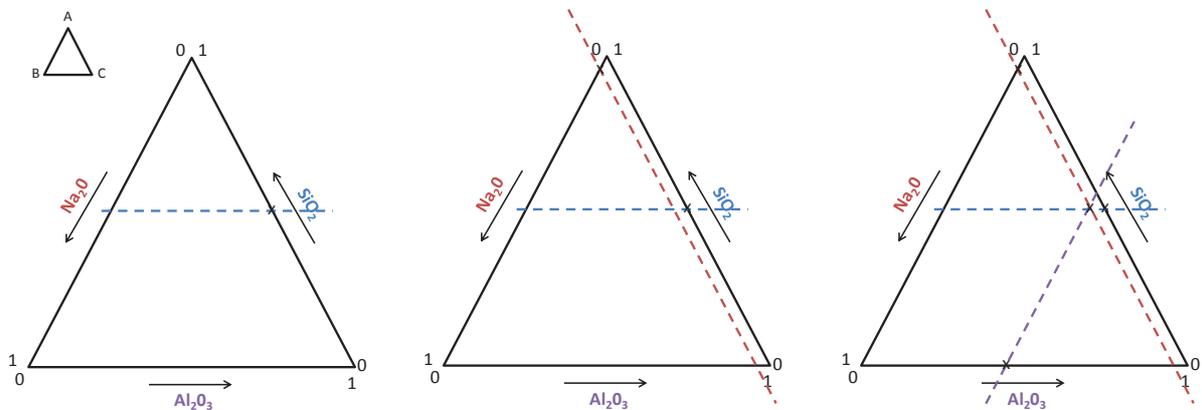
### Placement d'un point sur le diagramme :

Prenons l'exemple de la transformation des monolithes LTA. Les rapports molaires en synthèse sont :  $1 \text{ SiO}_2 / 0,14 \text{ NaOH} / 2,54 \text{ NaAlO}_2$ , ce qui correspond à  $1 \text{ SiO}_2 / 0,07 \text{ Na}_2\text{O} / 1,27 \text{ Al}_2\text{O}_3$ . La somme des rapports donne une valeur de 2,34. Pour positionner un point sur le diagramme ternaire, il faut que la somme des rapports soit égale à 1. On obtient alors les rapports suivant :  $0,43 \text{ SiO}_2 / 0,03 \text{ Na}_2\text{O} / 0,54 \text{ Al}_2\text{O}_3$  qui seront à mettre sur le diagramme.

Nous plaçons alors sur chaque côté les points correspondant à ces valeurs avec  $x = 0,43$  sur AC ;  $y = 0,03$  sur AB et  $z = 0,54$  sur BC.



Ayant ces points, il ne nous reste plus qu'à tracer les parallèles de chaque côté passant par ces points, en suivant la même correspondance que pour la lecture du diagramme.



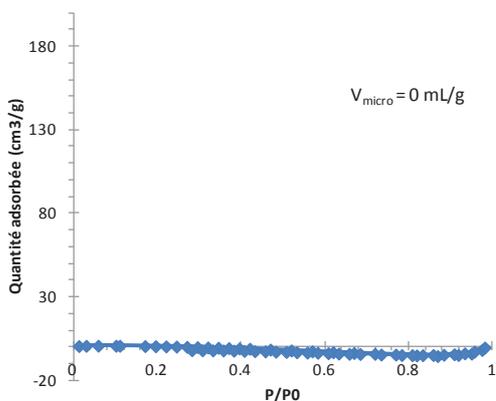
L'intersection des trois parallèles correspond alors au point expérimental avec les quantités de départ définies.

**Annexe 3 : Transformation des monolithes silice/alumines en FAU**

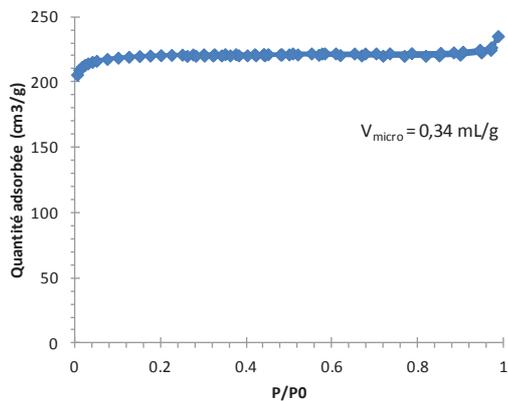
Monolithe	Nom de l'échantillon
M21	6604C
M22	6621C
M23	6880C
M24	6868C
M25	6616C
M26	6619C
M27	6886C
M28	6887C
M29	6908C
M30	6905C
M31	6889C
M32	6955C
M33	6974C
M34	6976C
M35	6952C
M36	6953C
M37	6877C
M38	6878C
M39	6879C

Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des monolithes FAU-X

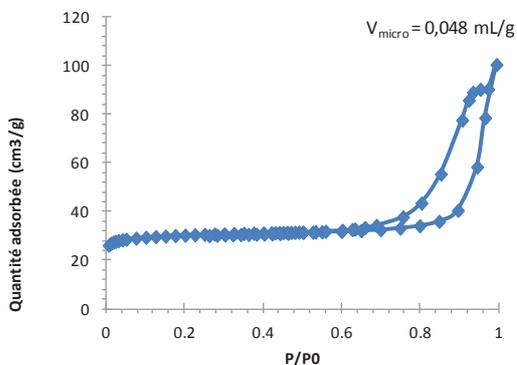
M21 : Si/Al = 1.07 70°C 24 h



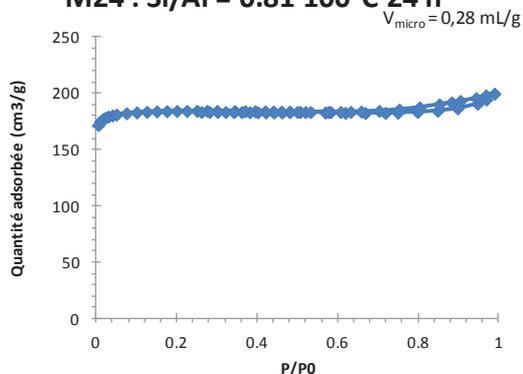
M22: Si/Al = 1.07 100°C 24 h



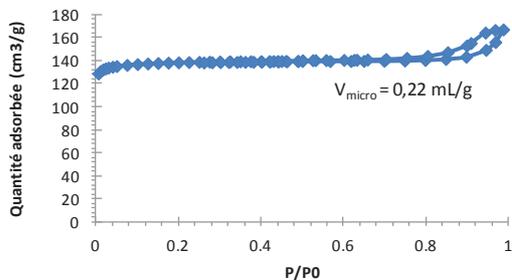
M23 : Si/Al = 0.81 70°C 24 h



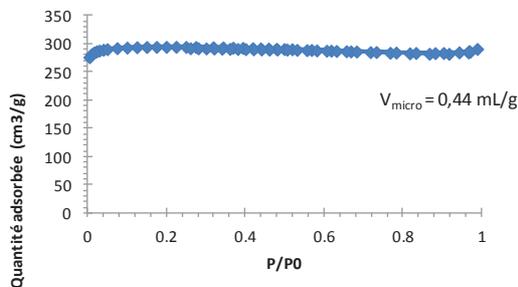
M24 : Si/Al = 0.81 100°C 24 h



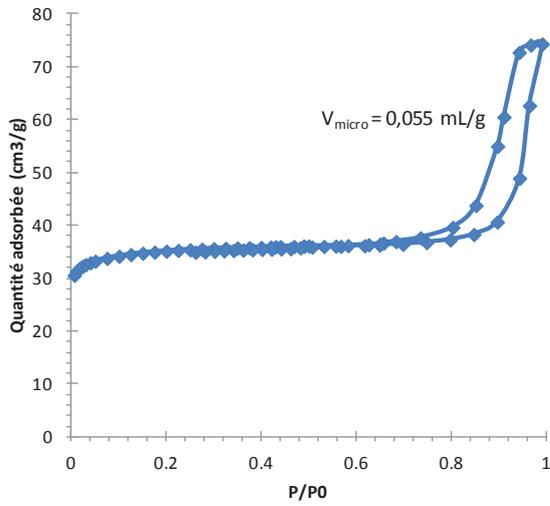
M27 : Si/Al = 0.81 70°C 48 h



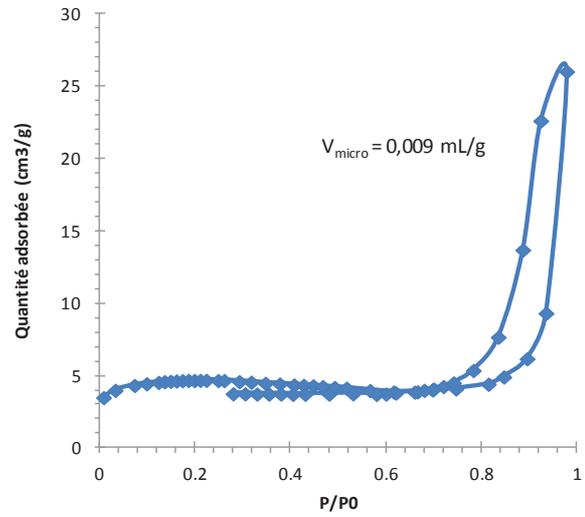
M28 : Si/Al = 0.81 80°C 24 h



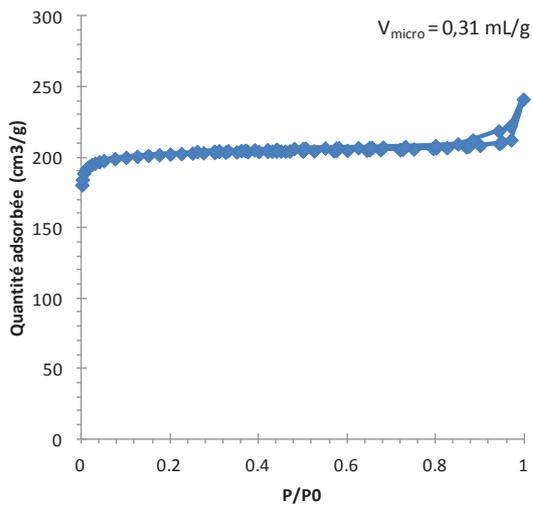
**M29 : Si/Al = 0.81 NaOH = 1.50  
80°C-24h**



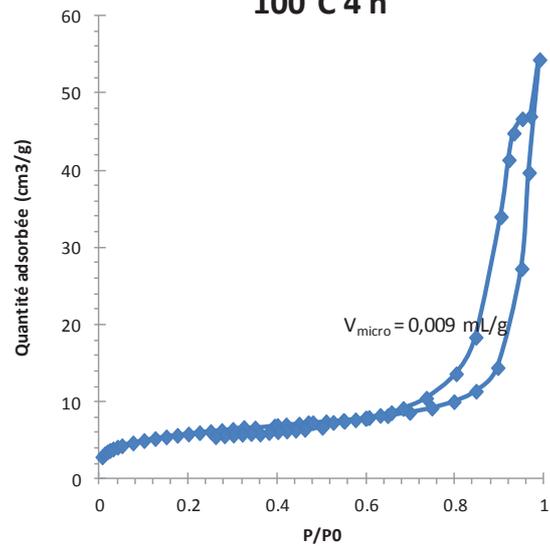
**M30 : Si/Al = 0.81 NaOH = 1.0  
80°C 24 h**



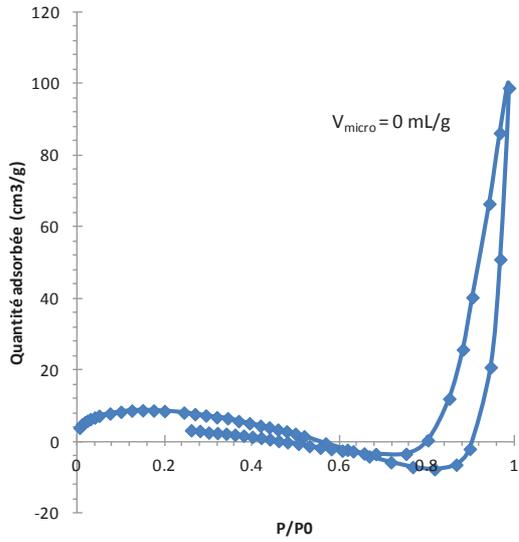
**M31 : Si/Al = 0.81 40°C 24 h +  
70°C 48 h**



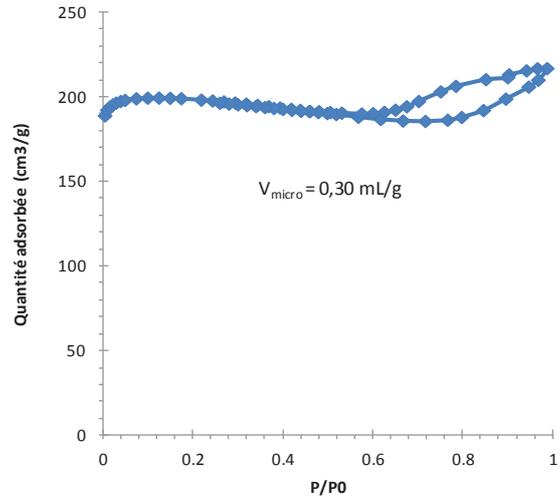
**M33 : Si/Al = 0.81 ODTA = 0.08  
100°C 4 h**



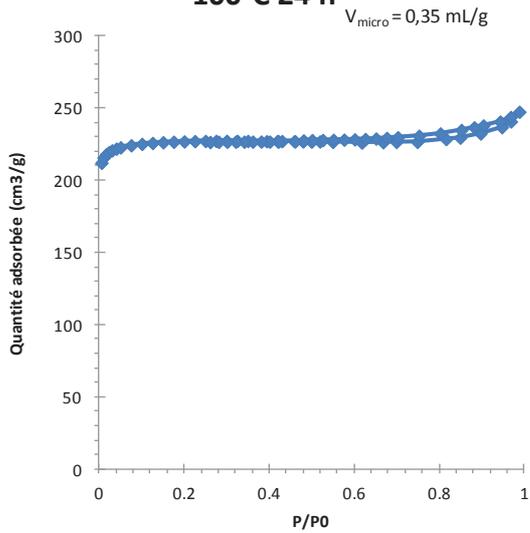
**M34 : Si/Al = 0.81 ODTA 0.08  
70°C 4 jours**



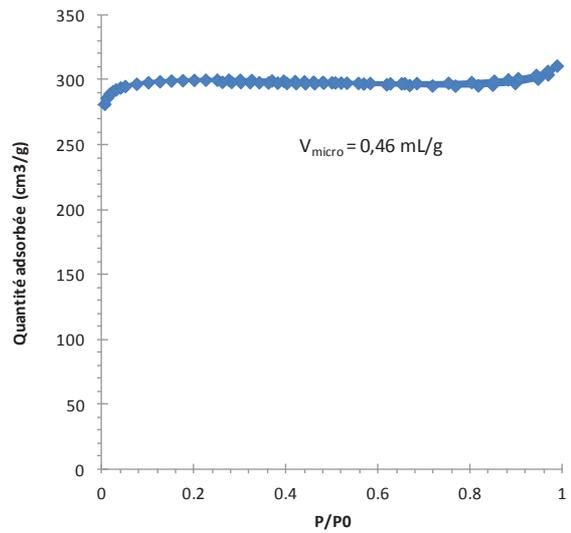
**M37 : Si/Al = 0.81 TMABr0.1  
100°C 24 h**



**M38 : Si/Al = 0.81 TMABr 0.2  
100°C 24 h**



**M39 : Si/Al = 0.81 TMABr 0.3  
100°C 24 h**



## **Elaboration de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des ions strontium et césium en flux continu**

L'objectif de cette thèse est la mise en œuvre de matériaux monolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage en continu des ions strontium et césium contenus dans des eaux de rejet de l'industrie nucléaire. Les zéolithes LTA et FAU-X sont connus pour piéger sélectivement ces cations, respectivement. Ce travail concerne d'une part la synthèse de matériaux, et d'autre part, leur utilisation en échange ionique. Nous avons d'abord optimisé la synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique méso/macroporeux qui constituent notre matériau de départ et qui présentent d'excellentes propriétés de transport. Nous avons ensuite développé la synthèse de monolithes zéolithiques par transformation pseudomorphique des monolithes de silice. L'étude des temps et températures de mûrissement et de cristallisation, a permis de suivre et de contrôler les processus de nucléation et de croissance des cristaux de zéolithes dans le squelette des monolithes. Des monolithes de zéolithe A avec un squelette formé de nanoparticules de 100 nm dans le cœur et de 400 nm en surface ont été obtenus, donnant des monolithes LTA à porosité hiérarchique trimodale (micro-/méso-/macroporeux). Des monolithes mixtes LTA/FAU micro/macroporeux ont également été obtenus. Des monolithes purement FAU-X ont été synthétisés mais s'effritent. Les monolithes LTA et LTA/FAU ont été utilisés en échange ionique en flux continu pour la capture du  $\text{Sr}^{2+}$  et celle simultanée du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$ , respectivement. Les monolithes LTA à porosité hiérarchique trimodale ont montré des performances remarquables pour la capture du  $\text{Sr}^{2+}$  avec des courbes de percée presque idéales. L'ajout de la mésoporosité dans les monolithes LTA a permis un accès plus rapide aux sites d'échange de la zéolithe et ainsi d'augmenter le débit des solutions en maintenant un piégeage total. Les premiers résultats concernant l'utilisation des monolithes LTA/FAU pour la capture simultanée  $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$  sont encourageant et sont à améliorer en créant de la mésoporosité dans ces monolithes pour accroître leur vitesse d'échange en flux continu.

## **Synthesis of zeolite monoliths with hierarchical porosity for the removal of strontium and caesium ions in continuous flow**

The aim of this thesis is the implementation of monolithic materials with hierarchical porosity for trapping strontium and caesium ions from nuclear wastewater in continuous flow. LTA and FAU-X zeolites are known to selectively trap these cations, respectively. This work is focused on the materials synthesis and their application in cation-exchange. We first optimized the synthesis of silica monoliths with hierarchical porosity meso-/macroporous that constitute our starting material and which have excellent mass-transfer properties. Then, we developed the synthesis of zeolite monoliths by pseudomorphic transformation of silica monoliths. Aging and crystallization times and temperatures were studied to follow and control the processes of nucleation and crystal growth of the zeolites in the skeleton of the monoliths. Zeolite A monoliths with skeleton featuring 100 nm nanoparticles in the core and 400 nm in the shell were obtained, giving rise to LTA monoliths with trimodal hierarchical porosity (micro-/meso-/macropores). Mixed LTA/FAU zeolite monoliths featuring micro-/macropores were also synthesized. Pure FAU-X monoliths were obtained, but were very fragile and crushed. Na-LTA and Na-LTA/FAU monoliths were used in cation-exchange in continuous flow processes to capture from aqueous solutions  $\text{Sr}^{2+}$  and simultaneously  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$ , respectively. LTA monoliths with trimodal hierarchical porosity have shown outstanding performance for the capture of  $\text{Sr}^{2+}$  with almost ideal breakthrough curves. The addition of mesoporosity in LTA monoliths has enabled faster access to the exchange sites of the zeolite and has allowed to increase the flow rate of the process. First results obtained with LTA/FAU monoliths for simultaneous  $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$  capture are encouraging and must be improved by adding mesoporosity in these monoliths to increase their cation-exchange rate to be used in rapid continuous flow processes.