



HAL
open science

Caractérisation, destruction et recyclage des déchets amiantés

Gaël Talbi

► **To cite this version:**

Gaël Talbi. Caractérisation, destruction et recyclage des déchets amiantés. Matériaux. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS135 . tel-02356560

HAL Id: tel-02356560

<https://theses.hal.science/tel-02356560>

Submitted on 8 Nov 2019

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 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En chimie des matériaux

École doctorale sciences chimiques Balard

Unité de recherche [UMR 5253]

CARACTERISATION, DESTRUCTION ET RECYCLAGE DES DECHETS AMIANTES

Présenté par Gaël TALBI

Le 14 Novembre 2018

Sous la direction d'Olivier Cambon

Devant le jury composé de

[Dr Emmanuel FLAHAUT, Directeur de recherche CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse]

[Dr Sabine VALANGE, Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers / ENSI Poitiers]

[Dr Pierre VIGNAUD, Docteur, ADEME, Montpellier]

[Pr Nicolas DACHEUX, Professeur des Universités, Université de Montpellier]

[Dr Martine CAMBON, Maître de conférences, Université de Montpellier]

[Pr Olivier CAMBON, Professeur des Universités, Université de Montpellier]

[Dr Valérie Geoffroy, Maître de conférences HDR, Université de Strasbourg]

[Dr Brice-Loïc RENARD, Ingénieur, SOMEZ, Montpellier]

[Dr Fabien BOULIER, Chargé de mission Ensup/R, Nîmes Métropole]

[Rapporteur]

[Rapporteur]

[Examineur]

[Président du jury]

[Encadrante de thèse]

[Directeur de thèse]

[Invitée]

[Invité]

[Invité]



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Ce travail s'est effectué au sein de l'institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier et a été financé par Nîmes Métropole.

En tout premier lieu, je souhaite remercier mon directeur et mon encadrante de thèse, Olivier et Martine qui ont fait plus que m'accompagner au cours de ces 3 années de recherche. Je leur exprime chaleureusement toute ma reconnaissance pour l'attention et l'intérêt constants qu'ils ont apportés à mon sujet de recherche. Je tiens aussi à les remercier pour leur patience lors de la réalisation de ce manuscrit.

Mes remerciements vont ensuite vers Sabine Valange de l'Université de Poitiers et Emmanuel Flahaut de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour avoir analysé ce travail et pour avoir accepté d'être mes rapporteurs. Je remercie également les autres membres du jury, Nicolas Dacheux de l'Université de Montpellier, Pierre Vignaud de l'ADEME de Montpellier, Brice-Loïc Renard de la SOMEZ, Valérie Geoffroy de l'Université de Strasbourg et Fabien Boulier de Nîmes Métropole pour y avoir participé et accordé une attention particulière.

Un remerciement également à Julien Haines de l'Université de Montpellier qui m'a permis d'acquérir de précieuses connaissances sur l'amiante ainsi que sur la résolution de structure cristalline.

Je tiens aussi à remercier l'IUT de Nîmes, dirigé actuellement par Jean-François Dubé, et plus particulièrement au département SGM qui m'a accueilli en son sein afin que je puisse y mener mes différentes expérimentations. Je remercie évidemment tous les membres du département, Philippe, Christine, Julien, Laurence, Francis et les autres pour leur accueil. J'ai aussi un remerciement tout particulier pour Jean-François qui, tout au long de ces 3 années, a tout fait pour que je puisse travailler dans les meilleures conditions au sein de département.

Un remerciement également à Jean-Louis Bantignies et Laurent Alvarez du laboratoire Charles Coulomb de l'Université de Montpellier pour les analyses en proche infrarouge et Raman réalisées au sein de leur laboratoire.

La partie expérimentale de ces travaux doit aussi forcément beaucoup à la plate-forme d'analyse et de caractérisation (PAC) de l'Université de Montpellier. Pour cela, j'aimerais remercier tous les opérateurs, Bernard, Dominique, Frédéric, Erwan, Mickaël avec lesquels j'ai pu travailler et ainsi faire avancer ces recherches.

Je ne voudrais pas oublier aussi tous mes collègues et amis du bâtiment 15, Adrien, Aliou, Julien, Gaël, Romain, Jérôme, Mickaël et les autres, pour leur bonne humeur journalière et pour tous les conseils qu'ils m'ont apportés pendant ces trois années.

Je remercie, bien-sûr, tous mes amis pour leur soutien, Louis, Aless, Jonas, Juliette, Brice, Yann, Lucas, Vincent, Matthieu, Etienne, Nico, toute mon équipe de handball et tous les autres.

Un précieux merci à mes parents, ma sœur et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu avec bienveillance depuis le début de ma scolarité. J'ai aussi et évidemment une attention toute particulière pour ma copine Hélène qui fût en premier lieu ma binôme de TP et qui m'a soutenu et accompagné tout au long de cette thèse.

Finalement je tiens à remercier Antoine, Kylian, Paul, Hugo et les autres qui m'ont permis de finaliser ce manuscrit dans le meilleur état d'esprit possible.

*« L'art de la citation est l'art de ceux
qui ne savent pas réfléchir par eux-même. »*

Voltaire, 1764.

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I.....	5
I.1 STRUCTURES ET CONTEXTE GENERAL.....	6
<i>I.1.2 Production et consommation.....</i>	<i>11</i>
<i>I.1.3 Les risques et la dangerosité de l'amiante.....</i>	<i>13</i>
<i>I.1.4 La sécurité face à l'amiante.....</i>	<i>15</i>
<i>I.1.5 Réglementation de l'amiante en France et dans le monde.....</i>	<i>17</i>
<i>I.1.6 Attente de la société vis-à-vis de l'amiante.....</i>	<i>19</i>
I.2 ETAT DE L'ART.....	20
<i>I.2.1 Identification de l'amiante.....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.2 Destruction de l'amiante.....</i>	<i>22</i>
CHAPITRE II.....	33
II.1 INTRODUCTION.....	34
II.2 LES TECHNIQUES D'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE.....	34
<i>II.2.1 Les spectroscopies Infrarouge et Raman.....</i>	<i>35</i>
<i>II.2.2 La Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).....</i>	<i>42</i>
<i>II.2.3. La Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).....</i>	<i>46</i>
<i>II.2.4. Spectrométrie de fluorescence X.....</i>	<i>48</i>

II.3 DIFFRACTION DES RAYONS X	50
II.5 LES MICROSCOPIES	56
<i>II.5.1 La microscopie électronique à balayage MEB</i>	56
<i>II.5.2 Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	58
II.6 MESURES D'ADSORPTION-DESORPTION	61
CHAPITRE III.....	67
III.1 INTRODUCTION.....	68
III.2 CARACTERISATIONS DES DECHETS	68
<i>III.2.1 Les amiantes pures</i>	68
<i>III.2.2 Les déchets d'amiante-ciment/amiante-gypse</i>	77
II.3 LES TRAITEMENTS CHIMIQUES DES DECHETS	86
<i>II.3.1 Traitement acide</i>	86
<i>III.3.2 Traitement en milieu alcalin des amphiboles</i>	97
III.4 BILAN DES PROCEDES DE TRAITEMENT	102
CHAPITRE IV	105
IV.1. INTRODUCTION.....	106
IV.2 RECYCLAGE DES SOLUTIONS ACIDES.....	106
<i>IV.2.1 Eléments de théorie</i>	106
<i>IV.2.2 Expériences et résultats</i>	108
IV.3 SYNTHESE D'UNE ZEOLITHE.....	115

<i>IV.3.1 Introduction.....</i>	<i>115</i>
<i>IV.3.2 Synthèse de la nitrate-cancrinite</i>	<i>116</i>
<i>IV.3.3 : Mesure d'adsorption.....</i>	<i>121</i>
<i>IV.3.4 Etude structurale.....</i>	<i>137</i>
IV.4 BILAN GLOBAL DU PROCEDE.....	142
<i>IV.4.1 Bilan de matière.....</i>	<i>142</i>
<i>IV.4.2 Brevet.....</i>	<i>147</i>
<i>IV.4.3 Pilote de laboratoire</i>	<i>147</i>
CHAPITRE V.....	151
V.1 INTRODUCTION	152
V.2 CARACTERISATIONS.....	152
V.3 TRAITEMENT THERMIQUE	157
V.4 Applications en cours d'étude	170
<i>V.4.1 Stabilisation de phase du bismuth.....</i>	<i>170</i>
<i>V.4.2 Application biomédicale.....</i>	<i>171</i>
<i>V.4.3 Application en catalyse : greffage de métaux de transitions.....</i>	<i>172</i>
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	173
ANNEXES	177
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	180

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Images réalisées au microscope électronique à balayage [3]	7
Figure I.2 : Structure cristalline du chrysotile [9]	7
Figure I.3 : Enroulement des feuillets du chrysotile et coupe transversale montrant les feuillets T et O.....	8
Figure I.4 : Image réalisée en microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de chrysotile de Tasmanie (Yada et al 1971) [10]	8
Figure I.5 : Image réalisée microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de chrysotile de Tasmanie (Yada et al 1971) [10]	9
Figure I.6 : Image réalisée en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de Trémolite [20]	10
Figure I.7 : Structure des amiantes de type amphibole projetée en (100).....	10
Figure I.8 : Exemple d'une mine d'amiante à ciel ouvert (Black Lake, Quebec, Canada) [28]	11
Figure I.9 : Répartition de la consommation mondiale de fibres d'amiantes entre 1900 et 2014 d'après International Ban Asbestos Secretariat & Citi Research [31]	12
Figure I.10 : Système respiratoire du corps humain	14
Figure I.11 : Image du PhazIR™ Amiante (Plychromix, USA), crédit photo Fondis Electronic	21
Figure I.12 : Décomposition thermique du chrysotile	24

Chapitre II

Figure II.1 : Courbe de Morse.....	36
Figure II.2 : Interaction champ électromagnétique/dipôles	37
Figure II.3 : Modes de vibration actifs et inactifs en infrarouge	38
Figure II.4 : Principe des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes	39
Figure II.5 : (1) Spectromètre IR/Raman Aramis de la PAC (2) Objectifs du spectromètre..	41
Figure II.6 : Spectre infrarouge du chrysotile réalisé par Anbalagan et al. [104].....	42
Figure II.7 : Principe de l'effet Zeeman.....	43
Figure II.8 : Illustration de la rotation à l'angle magique (MAS)	44
Figure II.9 : Principe d'une analyse RMN	44
Figure II.10 : (1) Spectromètre VNMRS 600MHZ (2) Rotors	45
Figure II.11 : Environnement du silicium.....	45
Figure II.12 : Spectre RMN ²⁹ Si du chrysotile par Anbalagan et al [104].....	46
Figure II.13 : Principe de fonctionnement de l'ICP-MS	47
Figure II.14 : Spectromètre 7900 ICP-MS (AGILENT).....	48
Figure II.15 : Spectromètre Epsilon 3 (panalytical) du plateau ANAMAT	49
Figure II.16 : Représentation schématique de la loi de Bragg	50
Figure II.17 : Diffractomètre en configuration Bragg Brentano.....	51
Figure II.18 : Diffractomètre D2 phaser (BRUCKER) du plateau ANAMAT.....	54

Figure II.19 : Diffractogramme de chrysotile pur par Anbalagan et al. [104].....	55
Figure II.20 : Produits de l'interaction électron-matière	57
Figure II.21 : MEB-EDS et son poste de contrôle	58
Figure II.22 : Principe du fonctionnement du microscope électronique en transmission.....	60
Figure II.23 : Nouvelle classification des isothermes de physisorption [109].....	62
Figure II.24 : Formes hystérèses des isothermes de physisorption.....	63
Figure II.25 : Isotherme d' adsorption désorption (N ₂) d'une silice mésoporeuse industrielle [110]	66

Chapitre III

Figure III.1 : Microscopie électronique à balayage des amiantes pures.....	69
Figure III.2 : Spectre infrarouge (ARO) du chrysotile pur	71
Figure III.3 : Spectre infrarouge (ARO) de la crocidolite	72
Figure III.4 : Spectre infrarouge de l'amosite	72
Figure III.5 : Analyse par diffraction des rayons X des amiantes supposées pures : Chrysotile (A), Amosite (B) et Crocidolite (C)	73
Figure III.6 : Spectre RMN ²⁹ Si du chrysotile pur.....	76
Figure III.7 : Microscopie électronique à balayage des déchets.....	78
Figure III.8 : Spectres infrarouge des déchets (A) de 3100 à 4000 cm ⁻¹ (B) de 700 à 4000 cm ⁻¹	81
Figure III.9 : Spectres RMN ²⁹ Si des déchets et du chrysotile	82
Figure III.10 : Analyse par diffraction des rayons X des MCA tuile, joint et flochage	83

Figure III.11 : Photos MEB des amiantes traitées à l'HCl	87
Figure III.12 : Schéma du réacteur du traitement acide (HCl/H ₂ SO ₄) des MCA	89
Figure III.13 : Courbe de la perte de masse (en %) des déchets en fonction du temps et de la température de traitement.....	92
Figure III.14 : Montage du réacteur complet pour le traitement acide des déchets.....	93
Figure III.15 : Microscopie électronique à balayage des déchets traités avec HNO ₃	95
Figure III.16 : Diffractogrammes rayons X des phases solides obtenues après traitement à l'acide nitrique des MCA tuile, joint et flocage.	97
Figure III.17 : Schéma du montage l'autoclave lors du traitement alcalin.....	98
Figure III.18 : Analyse par diffraction des rayons X de la poudre issue du traitement alcalin de l'amosite	100
Figure III.19 : Microscopie électronique à balayage du résidu issu du traitement en milieu alcalin du MCA joint.....	101
Figure III.20 : Schéma bilan du procédé de destruction des déchets amiantés	103

Chapitre IV

Figure IV.1 : Courbe de la solubilité des hydroxydes en fonction du pH.....	107
Figure IV.2 : Courbe de pH en fonction du volume de soude de la solution acide issue du traitement du MCA Tuile	109
Figure IV.3 : Courbe d'évolution du pH et domaines de précipitation (pH) _p des hydroxydes des cations présents dans la solution acide (MCA flocage)	111
Figure IV.4 : Diffractogrammes des précipités issus de la solution du MCA Flocage.....	113
Figure IV.5 : Gel obtenu après le mélange des précurseurs servant à la synthèse de la nitrate cancrinite	118

Figure IV.6 : Diffractogrammes RX des phases obtenues après les différentes synthèses...	118
Figure IV.7 : Analyse MEB de la nitrate-cancrinite synthétisée selon l'expérience B.....	119
Figure IV.8 : Mesure d'adsorption/désorption de la nitrate-cancrinite B	120
Figure IV.9 : Courbe de solubilité des hydroxydes en fonction du pH.....	122
Figure IV.10 : Evolution relative de la concentration des cations en solution en fonction du temps	126
Figure IV.11 : Evolution du pH en fonction du temps lors de l'adsorption des cations métalliques	127
Figure IV.12 : Courbe d'évolution du pH de la nitrate-cancrinite dans l'eau distillée en fonction de l'ajout d'ions hydroxydes	128
Figure IV.13 : Cinétique du pseudo-premier ordre des ions plomb(II), strontium(II) et l'yttrium(III).....	131
Figure IV.14 : Cinétique du pseudo-second ordre des ions plomb(II), strontium(II) et l'yttrium(III).....	131
Figure IV.15 : Isothermes de Langmuir des cations métalliques sur la nitrate-cancrinite....	133
Figure IV.16 : Isothermes de Freundlich des cations métalliques sur la nitrate-cancrinite ..	134
Figure IV.17 : Affinement Le Bail des différentes poudres (a) Cancrinite; (b) Cancrinite Plomb; (c) Cancrinite Sr; (d) Cancrinite Y	137
Figure IV.18 : Affinement Rietveld de la nitrate cancrinite-pure	139
Figure IV.19 : Carte de différence de Fourier (Fobs-Fcalc) de l'affinement de la nitrate cancrinite	140
Figure IV.20 : Représentation de 4 mailles de la nitrate-cancrinite et d'un atome de plomb hydraté.....	141

Figure IV. 21 : Composition en pourcentage massique des phases solides issues du traitement acide des déchets	143
Figure IV.22 : Composition des phases liquides issues du traitement acides des trois déchets	144
Figure IV.23 : Bilan de matière (massique) du traitement des 3 types de déchet.....	146
Figure IV.24 : Exemple d'un pilote de laboratoire	149

Chapitre V

Figure V.1 : Microscopie électronique à balayage des échantillons (1) – (2) SiO ₂ Chy et (3) – (4) SiO ₂ Floc.....	152
Figure V.2 : Analyse des nanotubes de silice (SiO ₂ Chry) aux bas angles par diffraction des rayons X (= 1.54Å).....	153
Figure V.3 : Analyse des nanotubes de silice SiO ₂ Chry et de l'échantillon SiO ₂ Floc par diffraction des rayons X	154
Figure V.4 : Mesure d'adsorption/désorption (N ₂) sur les échantillons SiO ₂ Floc et SiO ₂ Chry	155
Figure V.5 : Analyse par Microscopie Electronique à Transmission de fibres de chrysotile pures	156
Figure V.6 : Analyse par Microscopie Electronique à Transmission des nanotubes de silice après traitement acide des fibres de chrysotile.....	157
Figure V.7 : Analyse Thermogravimétrique (ATG) des nanotubes de silice.....	158
Figure V.8 : Spectre infrarouge des nanotubes de silice après traitement en température....	159
Figure V.9 : Analyse des traitements en température des nanotubes par diffraction des rayons X.....	160

Figure V.10 : Impact du traitement thermique sur les nanotubes de silice	162
Figure V.11 : Analyse RMN ^{29}Si du solide (CP-MAS) des nanotubes de silice	163
Figure V.12 : Analyse RMN ^{29}Si du solide (Single-pulse) des nanotubes de silice	163
Figure V.13 : Analyse des nanotubes de silice traités à 700°C au TEM.....	165
Figure V.14 : Spectre Raman du substrat (CaF_2)	166
Figure V.15 : Spectres Raman des nanotubes non-traités et traités thermiquement	166
Figure V.16 : Spectre Raman d'une silice amorphe (a) et du quartz (b) par Biswas et al.[167]	167
Figure V.17 : Spectre Raman de la cristobalite et d'une silice amorphe par Hu et al.[169].	168
Figure V. 18 : Exemple d'un fagot de nanotubes de silice isolé étudié par μIR (1) et sur une zone sondée d'un faisceau IR ($\pm 20\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) (2)	168
Figure V.19 : Analyse poussée des nanotubes de silice traités par micro-spectrométrie IR.	169
Figure V. 20 : Analyse poussée d'une silice amorphe industrielle (Glass-Sphere, Sigma Aldrich) par microspectroscopie	170
Figure V.21 : Analyse des nanotubes de bismuth à l'intérieur des nanotubes de silice au TEM	171
Figure V.22 : Dimensions et formules du p-crésol et de la créatinine [174, 175]	172

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Liste des amiantes.....	6
Tableau I.2 : Protection respiratoire en fonction du niveau d'empoussièrement	16
Tableau I.3 : Procédés de traitements des déchets amiantés.....	22
Tableau I.4 : Conditions expérimentales des procédés thermochimiques	27

Chapitre II

Tableau II.1 : Techniques spectroscopiques associées à chaque domaine électromagnétique [100]	35
--	----

Chapitre III

Tableau III. 1 : Analyse EDS des fibres d'amiantes pures (%molaire).....	70
Tableau III. 2 : Indexation des pics des échantillons d'amiante.....	75
Tableau III.3 : Informations sur les déchets amiantés	77
Tableau III.4 : Analyse EDS comparative des compositions (% atomique) des amiantes pures et des déchets.....	80
Tableau III.5 : Bilan des phases amiantés présentent dans les MCA tuile, joint et flochage...	84
Tableau II.6 : Composition chimique globale des déchets	85
Tableau III. 7 : Analyse EDS des fibres avant et après traitement à l'HCl.....	88

Tableau III.8: Analyse par fluorescence X des solutions du traitement acide des déchets (en % molaire)	90
Tableau III.9 : Analyse par fluorescence X des gels filtrés après traitement acide.....	91
Tableau III.10 : Bilan du traitement des MCA à l'acide nitrique.....	94
Tableau III.11 : Composition chimique (%at) obtenues par EDS des phases solides après traitement des MCA dans l'acide nitrique (HNO ₃).....	96
Tableau III.12 : Analyse par fluorescence X des solutions obtenues après le traitement alcalin des amphiboles pures	99
Tableau III.13 : Analyse par fluorescence X des solutions obtenues après le traitement de la silice contenant de la crocidolite	101

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Composition chimique (% atomique) des précipités par fluorescence X.....	110
Tableau IV.2 : Composition de la solution issue du traitement acide du déchet floccage (ICP-MS).....	110
Tableau IV.3 : Calcul des quantités d'hydroxydes récupérables (pour 100 mL de solution)	112
Tableau IV.4 : Analyse des précipités issus de la précipitation de la solution du MCA Floccage par fluorescence X (% atomique).....	112
Tableau IV.5 : Récapitulatifs des différents types de cancrinite issus de la littérature	116
Tableau IV.6 : Les différentes voies de synthèse de la nitrate cancrinite.....	117
Tableau IV.7 : Analyse EDS de la composition de la nitrate-cancrinite issue de l'expérience B (% atomique).....	120

Tableau IV.8 : Evolution de la concentration en ions en solution en fonction du temps de contact avec la zéolithe	125
Tableau IV.9 : Analyse EDS des poudres obtenues après adsorption des cations métalliques (%atom).....	129
Tableau IV.10 : Paramètres de la cinétique d'adsorption des cations métalliques par la nitrate-cancrinite	132
Tableau IV.11 : Paramètres des isothermes en fonction des cations échangés par la nitrate-cancrinite	134
Tableau IV.12 : Paramètres de Freundlich calculés et tailles des cations [154-156]	135
Tableau IV.13 : Tableau de comparaison des MEL et CEC entre différentes zéolithes.	136
Tableau IV.14 : Paramètres de maille des différents échantillons selon ajustement Le Bail	138
Tableau IV.15 : Composition (%massique) des trois types de MCA	142
Tableau IV.16 : Bilan de matière des procédés en milieu acide et alcalin pour 100g de déchets	145
Tableau IV.17 : Caractéristiques provisoires du pilote industriel.....	148

Chapitre V

Tableau V.1 : Analyse des traitements thermiques des nanotubes par adsorption/désorption d'azote	161
Tableau V.2 : Intégration des pics des nanotubes de l'analyse RMN ^{29}Si (Single-pulse)...	164

Introduction

Le 1^{er} janvier 1997, l'usage de l'amiante est interdit en France par le décret n°96-1133 [1]. Ce décret, jugé comme tardif par certains, fait de la France le 8^{ème} pays européen à établir une interdiction partielle ou totale de l'amiante. Le danger de l'amiante est connu depuis la fin du XVIII^{ème} siècle mais il a donc fallu près d'un siècle pour que celle-ci commence à être interdite dans plusieurs pays. Et bien que de nombreuses études prouvent la dangerosité de tous les types d'amiante, des pays continuent de produire et d'utiliser des centaines de milliers de tonnes de ces fibres.

L'amiante correspond à une série de fibres naturelles qui a été utilisée environ 2000 ans av J-C comme liant dans les poteries. A cette époque la production mondiale d'amiante ne dépassait pas la tonne ; mais depuis, la production n'a jamais cessé d'augmenter jusqu'à atteindre un pic de production dans les années 70 avec plus de 4 millions de tonnes d'amiante extraites. L'amiante présente d'excellentes propriétés d'isolation thermique ce qui explique son utilisation en masse dans l'industrie. De plus, du fait de la grande flexibilité des fibres, de leur résistance à l'usure et de leur possibilité d'être filées ou tissées, l'amiante est également utilisée comme liant. Des millions de tonnes de matériaux amiantés ont donc été générés lors de la révolution industrielle. Le problème apparaît lorsque ces matériaux se dégradent et libèrent des fibres dans l'air.

Il a été démontré que l'inhalation de fibres d'amiantes est à l'origine de l'asbestose (fibrose pulmonaire) mais aussi de cancers broncho-pulmonaires et de la plèvre (mésothéliome). Selon l'IHME (Institute for Health Metrics and Evaluation) plus de 220 000 personnes sont mortes dans le monde suite à une exposition à l'amiante en 2016.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de traitement écologique et économique des déchets amiantés. Les deux seules solutions industrielles sont à ce jour, l'enfouissement et la vitrification par la torche à plasma. A plus de 1500°C, la torche à plasma détruit la forme fibreuse des déchets. En résulte alors, un vitrifiât autrement appelé « cofalit » utilisé comme granulats dans les sous-couches routières.

Ce travail de thèse, sous contrat doctoral de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard (ED459), a été financé par Nîmes Métropole. Les études menées consistent à définir et développer une filière de destruction puis de valorisation des déchets contenant de l'amiante. Cette filière de traitement se devra d'être la plus écologique et économique possible.

De récentes études (Cf. Chap I) ont montré que certaines fibres d'amiantes pouvaient être traitées chimiquement à l'aide d'acides ou de bases. Mais le défi de ces travaux de thèse consiste à établir un protocole permettant de traiter simultanément les fibres et la matrice cimentaire dans laquelle elles sont « emprisonnées », la totalité du déchet devant être traité. Pour cela, une identification précise des constituants des déchets doit être mise en place afin d'adapter le procédé au type de déchet. Cela permet une destruction efficace mais aussi une valorisation optimale des sous-produits. En effet, outre le silicium, les fibres d'amiantes peuvent contenir du magnésium, du fer, et du sodium. Tandis que la matrice se compose majoritairement de silicium, de calcium, d'aluminium et de soufre (seulement si on a une matrice de type gypse). Tous ces ions récupérables après traitement, présentent différents potentiels de valorisation qui sont développés dans cette étude.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est une introduction qui détaille les structures des différentes amiantes. Ensuite, le contexte international et historique concernant l'amiante et son utilisation est développé. Les risques liés à une exposition à l'amiante sont également expliqués en se basant sur une documentation assez riche sur le sujet. Cette partie permet d'introduire les différentes mesures de protections qui ont été mise en place pour ces travaux de thèse. Finalement, un état de l'art concernant les méthodes de traitement des déchets amiantés en cours d'études ou en voie de développement est présenté.

Le second chapitre expose les différentes techniques d'analyses qui vont permettre la caractérisation des déchets et donc la détection des différents types d'amiante. Le principe de chaque technique est présenté en insistant sur l'intérêt de son choix dans le cadre de cette étude.

Le troisième chapitre est constitué de deux parties. La première concerne la caractérisation des amiantes pures et des déchets contenant de l'amiante. Dans la deuxième partie, le procédé de destruction de ces déchets est développé pour les deux types d'amiante. Nous avons choisi d'utiliser un procédé thermo-chimique.

Le quatrième chapitre présente la valorisation des sous-produits obtenus après traitement des déchets. Ces sous-produits permettent d'une part, de récupérer des ions en solution sous forme d'hydroxydes valorisables et d'autre part de synthétiser des zéolithes. Les propriétés d'adsorption de la zéolithe synthétisée sont ensuite étudiées et comparées à celles trouvées dans la littérature. Enfin, le bilan de matière complet du procédé est réalisé. Les perspectives de ce procédé innovant sont évoquées en mentionnant le brevet déposé qui le protège et en décrivant le pilote industriel en cours d'acquisition.

Le cinquième chapitre est plus particulièrement consacré aux nanotubes de silice que l'on peut obtenir suite au procédé de destruction. Ces nanotubes qui ont fait l'objet de différents traitements thermiques sont observés et caractérisés par différentes techniques. Les résultats obtenus permettent d'envisager des applications prometteuses.

Enfin, dans la conclusion générale un rappel sur les études menées et des résultats obtenus est présenté. Leur analyse et leur interprétation permettront de proposer différentes perspectives et voies d'amélioration de ce travail.

CHAPITRE I

L'Amiante



Fibres de chrysotile (Photo©Architrave.be)

I.1 STRUCTURES ET CONTEXTE GENERAL

I.1.1 Structures et propriétés des amiantes

Le terme amiante ou « asbeste » recouvre une série de fibres naturelles appartenant aux groupes minéralogiques des serpentines ou des amphiboles. Quel que soit le groupe minéralogique, ces fibres possèdent toutes les caractéristiques propres à l'amiante comme une bonne flexibilité, une séparation simple, une facilité d'utilisation et une inertie chimique et physique. Cependant, en plus de ces propriétés communes, chaque espèce minérale d'amiante présente des propriétés chimiques et physiques uniques qui les distinguent les unes des autres. Leurs propriétés spécifiques s'expliquent par leur différence de composition chimique (Tableau I.1) ainsi que par leur différence au niveau structural.

Tableau I.1 : Liste des amiantes

Groupe minéral	Espèce minérale	Variété d'amiante	Composition chimique idéale
Serpentine	Clinochrysotile	Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Orthochrysotile	Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Parachrysotile	Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Amphibole	Riebeckite	Crocidolite	$Na_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	Grunérite	Amosite	$(FeMg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
	Cummingtonite	Amosite	$(MgFe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
	Gedrite	Amosite	$(MgFe)_5Al_2(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$
	Anthophyllite	Anthophyllite fibreuse	$(MgFe)_7(Si)_8O_{22}(OH)_2$
	Trémolite	Trémolite fibreuse	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	Actinolite	Actinolite fibreuse	$Ca_2(MgFe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

La serpentine est une famille du groupe des phyllosilicates (ou silicates lamellaires), sous-groupe des silicates. On retrouve à l'intérieur de cette famille : l'antigorite, la lizardite et le chrysotile mais seul ce dernier appartient au groupe des amiantes [2].

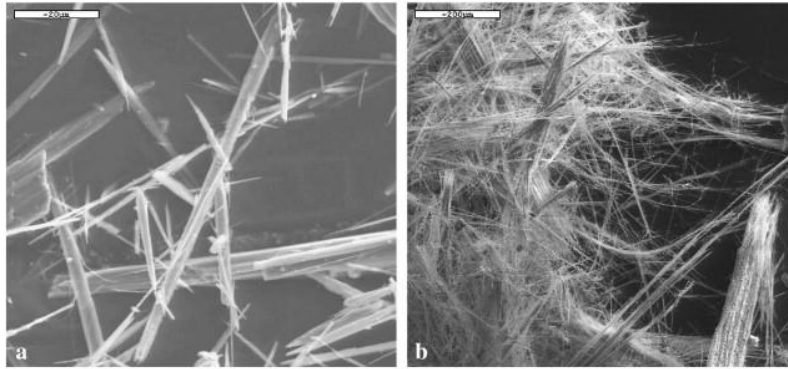


Figure I.1 : Images réalisées au microscope électronique à balayage [3]

Le chrysotile (Figure I.1) est le nom générique qui recouvre trois espèces minérales polytypes : le clinochrysotile, l'orthochrysotile et le parachrysotile ; le clinochrysotile étant l'espèce majoritaire [4]. La structure du chrysotile a été pour la première fois étudiée en 1930 par Warren, B.E. et Bragg, W.L [5] puis en 1941 par Warren, B.E. et Hering, K.W. [6]. Il s'agit d'un silicate composé d'un empilement de deux couches formant un feuillet [7]. La première couche est composée de tétraèdres SiO_4 (T) organisés en un réseau pseudo hexagonal. Elle est reliée à une seconde couche composée d'octaèdres MgO_6 (O) pour un ratio T-O de 1 pour 1 [8]. Le chrysotile cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $C2/m$ avec $a = 5,32 \text{ \AA}$, $b = 9,21 \text{ \AA}$, $c = 14,61 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 92,6^\circ$ (Figure I.2).

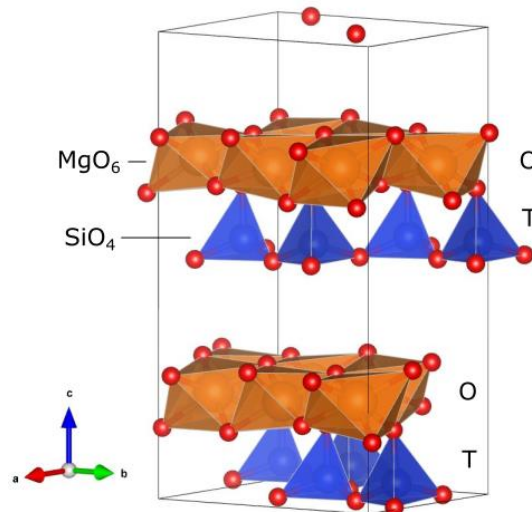


Figure I.2 : Structure cristalline du chrysotile [9]

Etant un composé naturel, des substitutions mineures apparaissent au sein de sa structure. En effet, l'ion Al^{3+} peut remplacer un ion Si^{4+} ou Mg^{2+} dans les couches, respectivement (T) et (O).

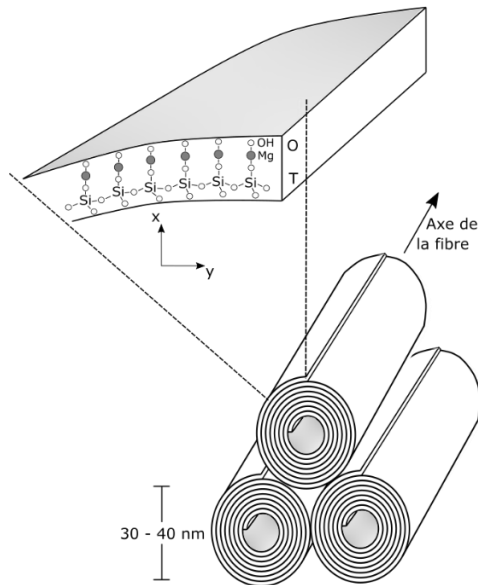


Figure I.3 : Enroulement des feuillets du chrysotile et coupe transversale montrant les feuillets T et O

Une substitution est aussi possible entre les ions Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} , en quantité limitée, avec Mg^{2+} dans le feuillet O. L'ion Fe^{3+} peut éventuellement remplacer Si^{4+} dans la couche (T) même si cette position est préférentielle à une substitution avec Al^{3+} . L'accommodation des réseaux de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MgO_6 engendre des forces qui tendent à courber cette bi-couche (feuillet). Cette contrainte induit, donc, un enroulement du feuillet autour de l'axe de la fibre (composée de feuillets courbés concentriques) pour se terminer en structure tubulaire comme le montre la Figure I.3 ci-dessus [10-13]



Figure I.4 : Image réalisée en microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de chrysotile de Tasmanie (Yada et al 1971) [10]

Il est important de remarquer que cette structure cylindrique ne compense pas complètement la différence de taille entre les feuillets, car seule une couche aura un rayon de courbure idéal induisant une combinaison parfaite des feuillets où la somme des longueurs de maille de brucite sera la même que celle de la silice. Comme les couches ne peuvent supporter énergétiquement une courbure trop importante, les fibres sont creuses avec un diamètre intérieur d'environ 5 à 8 nm de diamètre.



Figure I.5 : Image réalisée microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de chrysotile de Tasmanie (Yada et al 1971) [10]

Les amphiboles sont une famille de minéraux appartenant au groupe des inosilicates, sous-groupe des silicates. Ce sont des silicates à double chaînes Si_4O_{11} parallèles à l'axe c [14-17]. Les atomes d'oxygène présents dans ces chaînes peuvent donc être liés avec les atomes de silicium mais aussi avec des cations présents dans d'autres sites; cations qui sont alors emprisonnés entre deux couches de silice. La formule générale des amphiboles est alors :

$\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5\text{T}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ [18, 19]. La Figure I.7 donne la projection de la structure des amphiboles sur le plan (001) avec :

- A : Na^+ ou K^+ sur les sites de type A de coordinance 10 ou 12
- B : Ca^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} sur les sites de type M4 de coordinance 6 ou 8
- C : Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} sur les sites de type M1, M2 et M3
- T : Si^{4+} , Al^{3+} sur les sites tétraédriques.

Ce sont les amphiboles dites « fibreuses » qui font partie des amiantes. Il en existe 5 variétés (Tableau I.1) : la crocidolite (ou riébeckite fibreuse), l'amosite (ou grunérite), la trémolite, l'actinolite et l'anthophyllite.

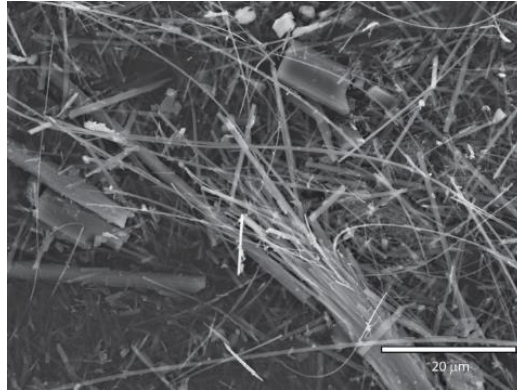


Figure I.6 : Image réalisée en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de Trémolite [20]

Elles cristallisent sous forme monoclinique avec comme paramètres de maille :

$$a = 9,35-10,14 \text{ \AA}, b = 17,58-18,40 \text{ \AA}, c = 5,26-5,37 \text{ \AA}, \alpha = \gamma = 90^\circ \text{ et } \beta = 101,8 - 105,7^\circ.$$

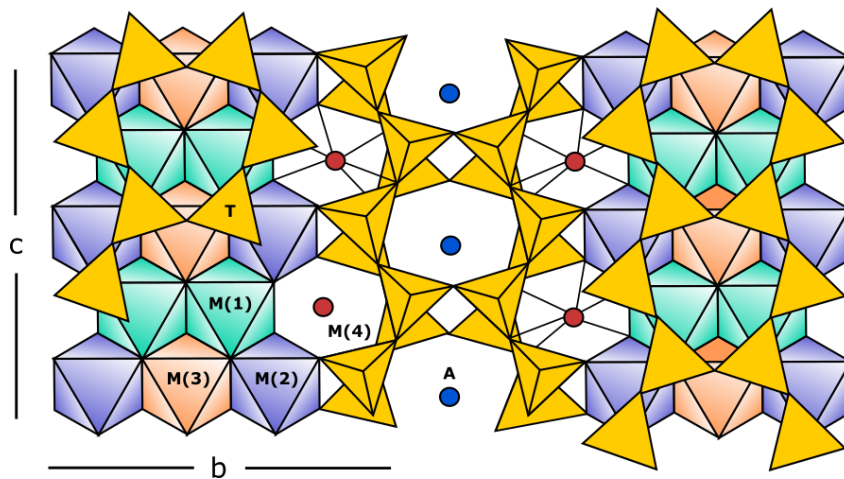


Figure I.7 : Structure des amiantes de type amphibole projetée en (100)

Les différences structurales entre serpentine et amphiboles énoncées précédemment vont entraîner une différence de sensibilité aux attaques chimiques par exemple (Cf. Chapitre III). Cependant, ces deux types d'amiantes conservent des propriétés communes qui ont justifié leurs utilisations : elles sont incombustibles, possèdent de bonnes propriétés d'isolation thermique et électrique, résistent à la traction et sont peu sensibles à la corrosion. De plus, de nombreux gisements d'amiantes présents à travers le monde ont permis une extraction en masse de ces fibres (Cf. Partie I.1.2).

I.1.2 Production et consommation

L'utilisation de l'amiante a commencé il y a environ 4500 ans. En effet, on a pu montrer l'existence de fibres d'amiante dans des poteries datant de 2500 avant J-C, découvertes en Finlande en 1978; ces fibres servant à les consolider [21, 22]. Des anecdotes de son utilisation ont été rapportées par beaucoup de personnes historiques comme Pline l'ancien (79 avant J-C) ou même Marco Polo (1300 après J-C) lors de ses voyages [23]. L'amiante était également utilisée pour ses propriétés ignifuges dans les mèches de lampe et comme nappe incombustible. Les nappes pouvaient être jetées au feu pour être nettoyées sans crainte d'être endommagées [24, 25]. L'extraction d'amiante a commencé à se développer au début du 19^{ème} siècle sous l'impulsion de l'industrie du textile (en Italie notamment). Les fibres étaient utilisées pour produire des étoffes, des ficelles et des couvertures de livres [23]. La production d'amiante, à ce stade, était encore extrêmement faible par rapport à celle du 20^{ème} siècle. Avec le développement de l'industrie, de nouveaux usages des fibres ont été développés afin de mettre à profit leur résistance mécanique, leur tenue au feu et leur flexibilité. Les fibres ont alors été utilisées comme matériaux isolant des chaudières et autres tuyaux à vapeur, comme additif dans les peintures (peintures chargées) mais aussi comme matériaux de fabrication de murs ignifuges. Le textile, quant à lui, est resté un marché assez restreint mais précieux pendant cette période. La production d'amiante par l'Italie (premier fournisseur au monde à l'époque) ajoutée à celle des autres pays ne totalisait « que » quelques milliers de tonnes par an [21, 26]. L'industrie de l'amiante a connu ensuite une croissance mondiale à la fin du 19^{ème} siècle [27].



Figure I.8: Exemple d'une mine d'amiante à ciel ouvert (Black Lake, Quebec, Canada) [28]

La découverte et le développement de grands gisements (Figure I.8) d'amiante au Canada, en Russie et en Afrique du sud ont permis d'accroître de manière drastique la production d'amiante. En 1907 la demande d'amiante a littéralement explosé avec le développement de la machine Hatschek qui permet la fabrication des panneaux plats et ondulés en amiante-ciment. Cette technologie a permis la production en masse de matériaux de construction peu coûteux et ignifuges [29, 30]. En 1929, un procédé a été développé afin de produire des tuyaux en amiante-ciment, ce qui a permis l'utilisation des fibres, notamment, dans les dispositifs d'approvisionnements en eau [29]. Au même moment, l'essor de l'industrie automobile a entraîné une demande accrue d'amiante pour la fabrication de freins, des composants d'embrayage et des joints d'étanchéité des moteurs [30]. Tous ces développements ont concouru à une augmentation rapide de l'utilisation de l'amiante dans le monde entier. En 1910, la production mondiale dépassait 109 000 tonnes soit trois fois plus qu'en 1900. En 1910, les Etats-Unis étaient les principaux utilisateurs de l'amiante dans le monde, consommant environ 43% de la production mondiale.

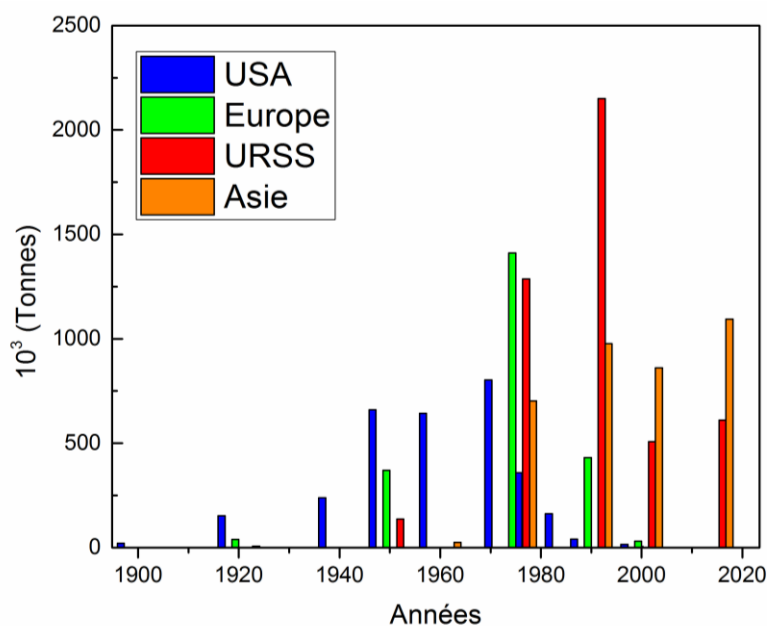


Figure I.9 : Répartition de la consommation mondiale de fibres d'amiantes entre 1900 et 2014 d'après International Ban Asbestos Secretariat & Citi Research [31]

Après les années 40, en plus du marché automobile et des matériaux en amiante-ciment, la demande s'est encore accrue avec l'utilisation de l'amiante dans les panneaux électriques, dans la protection des poutres en acier dans les bâtiments, dans les revêtements de sol (carreaux en amiante-vinyle), dans les uniformes ignifuges des pompiers, etc [21, 29]. Après la seconde

guerre mondiale, la reconstruction et la reprise des économies ont à nouveau créé une augmentation de la demande mondiale d'amiante et par conséquent de sa production. En 1958, elle est utilisée dans plus de 3000 applications. A cette époque l'amiante est « honorée » pour son « service à l'humanité » [32] ; elle est qualifiée « d'aubaine pour l'humanité » [23]. La demande maximale a été atteinte vers 1977, année où environ 25 pays ont produit au total près de 4.8 millions de tonnes d'amiante et où 85 pays fabriquent des produits contenant de l'amiante.

C'est à partir des années 70 que l'utilisation de l'amiante a commencé à décliner [32]. La recherche dans le domaine médical menée entre les années 1920 et 1940 a révélé une relation forte entre l'exposition à l'amiante et l'asbestose. Mais, c'est au début des années 60 que l'association entre l'amiante et le cancer du poumon a été prouvée [21, 22]. Suite à ces conclusions, l'opposition à son utilisation a considérablement augmentée. Les producteurs d'amiante et les fabricants de produits contenant de l'amiante ont alors été confrontés à un nombre croissant de recours collectifs intentés au nom de ceux qui souffrent de maladies liées à l'amiante [33]. L'utilisation de produits non amiantés a alors commencé à se développer dans de nombreux pays, en particulier en Europe occidentale.

Malgré les interdictions (Cf. Partie I.1.3) et les restrictions, de nombreux pays considèrent encore l'utilisation de l'amiante comme étant essentielle à leur développement (pays en voie d'émergence). Aujourd'hui l'amiante est principalement produite par la Russie, la Chine, le Kazakhstan et le Brésil [34] et elle est utilisée en grande quantité en Asie, Amérique du sud, dans les pays de l'ex URSS, en Afrique et au moyen Orient (2 millions de tonnes d'amiante utilisées chaque année dans le monde).

I.1.3 Les risques et la dangerosité de l'amiante

Les fibres d'amiante sont constituées de faisceaux de fibrilles qui peuvent se séparer très facilement sous l'effet d'usage, de chocs ou de frottements. Le danger provient des nuages de poussières (fibrilles) très fines et souvent invisibles à l'œil nu qui vont être inhalées par l'Homme. La dimension des fibres est donc déterminante pour évaluer leurs effets sur la santé : plus une particule sera petite, plus elle pourra pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. Et plus les fibres seront longues et fines, plus l'organisme aura des difficultés à les éliminer.

Après inhalation, les fibres présentes dans les poumons (Figure I.10) vont interagir localement avec les tissus et provoquer une inflammation du poumon et/ou du tissu qui l'enveloppe, la plèvre. Dans le cas d'un « faible » taux d'inhalation de fibres, on peut distinguer plusieurs lésions pleurales dites « bénignes » :

- Pleurésie bénigne : épanchement de liquide
- Fibrose pleurale diffuse : sclérose consécutive à une pleurésie
- Plaques pleurales
- Atelectasie par enroulement : masse bénigne se développant au contact d'un épaissement de la plèvre

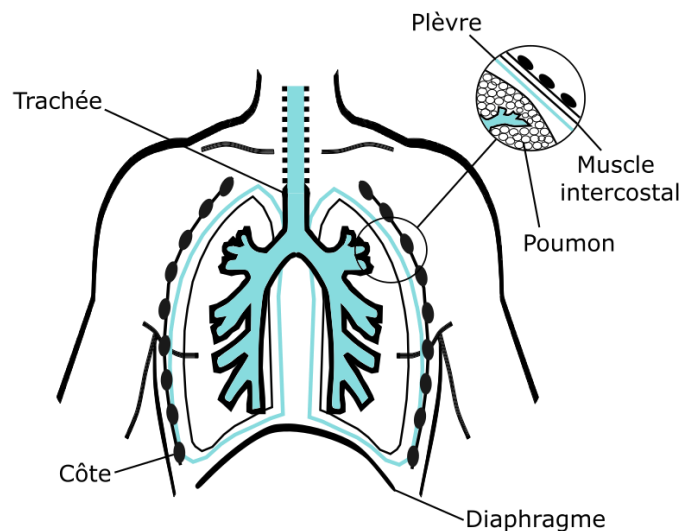


Figure I.10 : Système respiratoire du corps humain

Les plaques pleurales sont en général sans conséquence mais il arrive qu'elles entraînent des douleurs et une diminution de la capacité respiratoire. Il est possible de détecter ces plaques à l'aide d'un scanner thoracique. Si la quantité de fibres retenues est importante, une fibrose du poumon profond, l'asbestose, peut apparaître après plusieurs années. Le risque d'asbestose et sa gravité dépendent du niveau et de la durée de l'exposition. Le temps de latence (temps entre la première exposition et l'apparition de la maladie) est très variable : il est d'autant plus court que l'exposition à l'amiante a été élevée (il est généralement compris entre 10 et 20 ans). Dans certains cas et après un long temps de latence, une transformation cancéreuse peut survenir après inhalation des fibres. Il concerne le tissu pulmonaire, les bronches (cancers broncho-pulmonaires) ou la plèvre (mésothéliome pleural). Le mésothéliome pleural est un cancer de la plèvre. Il est quasi spécifique d'une exposition à l'amiante qui a pu survenir plus de 40 ans avant le diagnostic et avoir été de faible niveau [35]. L'issue de ce cancer est généralement

fatale en quelques mois car aucun traitement n'a encore fait preuve d'efficacité. Certaines théories ont été avancées sur la manière dont l'exposition à l'amiante peut conduire au développement du mésothéliome. Comme le cancer est une maladie génétique [36], la génotoxicité causée par les fibres d'amiante joue indubitablement un rôle crucial dans la cancérogénicité de l'amiante. Les fibres peuvent alors causer des dommages génétiques directement ou indirectement. Cette génotoxicité indirecte implique la génération de radicaux libres et d'espèces réactives de l'oxygène [37-40]. Comme indiqué précédemment, la majorité des types d'amiante contiennent du fer. Les fibres de chrysotile, qui ne contiennent pas de fer, sont cependant capables d'induire une hémolyse et une libération de fer [41]. Le fer va alors agir comme un catalyseur et générer des radicaux hydroxyles, qui endommagent alors l'ADN ou d'autres biomolécules, ce qui va mener au développement du cancer [42].

I.1.4 La sécurité face à l'amiante

Du fait de ces dangers, le port de protections individuelles s'impose lors de toute opération comportant un risque d'exposition à l'amiante (Cf. les chantiers de désamiantage). Cette protection se veut adaptée en fonction du niveau d'empoussièrément¹ :

- Niveau 1 : Moins de 100 fibres par litre d'air
- Niveau 2 : Entre 100 et 6000 fibres par litre d'air
- Niveau 3 : Entre 6000 et 25 000 fibres par litre d'air

Quel que soit le niveau d'empoussièrément, des vêtements de protection à usage unique de type 5² sont préconisés : ils doivent comporter une capuche, des coutures recouvertes et soudées et ils doivent être fermés au cou, aux poignets et aux chevilles. De plus, il est obligatoire de porter des gants étanches aux particules et adaptés à l'activité (protection, préhension, etc.) et des chaussures/bottes décontaminables (ou des sur chaussures à usage unique). En fonction du niveau d'empoussièrément, une protection respiratoire peut compléter la tenue de protection citée ci-dessus.

¹ Arrêté du 7 mars 2003 relatif au choix, à l'entretien et à la vérification des équipements de protection individuelle utilisés lors d'opérations comportant un risque d'exposition à l'amiante

² Le type 5 est destiné aux produits solides en suspensions dans l'air (exemple : amiante, poudre).

Tableau I.2 : Protection respiratoire en fonction du niveau d'empoussièrement

Niveau d'empoussièrement	Protection respiratoire
Niveau 1	<ul style="list-style-type: none"> • Demi-masque filtrant à usage unique FFP3 • APR³ filtrant avec masque (demi ou complet) équipé de filtres P3 • APR filtrant à ventilation assistée TM2P avec masque • APR filtrant à ventilation assistée TH3P avec cagoule ou casque • APR filtrant à ventilation assistée TM3P avec masque • APR filtrant à ventilation assistée TM3P avec masque complet permettant d'assurer en permanence une surpression à l'intérieur du masque et dont le débit minimal est de 160 l/min
Niveau 2	<ul style="list-style-type: none"> • APR isolant à adduction d'air comprimé respirable à débit minimal de 300 l/min, avec masque complet • APR isolant à adduction d'air comprimé respirable à la demande à pression positive avec masque complet permettant d'atteindre le cas échéant un débit supérieur à 300 l/min
Niveau 3	<ul style="list-style-type: none"> • APR isolant à adduction d'air comprimé respirable à débit continu de classe 4 assurant un débit minimal de 300 l/min avec masque complet • APR isolant à adduction d'air comprimé respirable à la demande à pression positive, avec masque complet permettant d'atteindre le cas échéant un débit supérieur à 300 l/min

À ces protections individuelles, viennent s'ajouter des protections collectives qui vont permettre d'éviter toute exposition aux poussières, notamment lors de l'évacuation des déchets.

³ APR : Appareil de protection respiratoire

Pour cela un module d'aspiration peut être mis en place afin d'empêcher la diffusion des fibres. Dans le cas des opérations à hauts risques de contamination (Cf. Les chantiers de désamiantage) un sas de décontamination muni de douches est obligatoire. Pour finir, des sacs spécifiques aux déchets amiantés permettent leur évacuation.

Les différents travaux de recherche menés lors de cette thèse ont été réalisés afin qu'aucun risque ne soit pris vis-à-vis des poussières d'amiante. Pour cela, une boîte à gants (sous air) spécifique au stockage des déchets amiantés a été mise en place au sein du laboratoire. En plus du stockage, cette boîte à gants sert aux différentes manipulations des déchets amiantés (broyage, échantillonnage, etc.). En outre, une humidification systématique des déchets est appliquée afin d'éviter toute dispersion des fibres. Une fois humidifiés, les déchets sont sortis de la boîte à gants afin de les caractériser/traiter. Afin d'éviter, de manière certaine, toute inhalation de fibres, des protections individuelles sont utilisées (masque FFP3, gants, etc.) lors de ces sorties.

I.1.5 Réglementation de l'amiante en France et dans le monde

En France, les grandes étapes concernant la réglementation sur l'amiante ont commencé par l'ordonnance du 3 août en 1945 [43]. Cette ordonnance a inscrit la fibrose pulmonaire, provoquée par l'amiante (asbestose), au tableau des maladies professionnelles de la Caisse Nationale de l'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés donnant lieu à une indemnisation.

Après cette ordonnance il faudra attendre 30 ans pour qu'une nouvelle réglementation concernant l'amiante apparaisse. En effet, en 1975 la loi du 11 juillet interdit aux personnes de moins de dix-huit ans de travailler au cardage, à la filature et au tissage de l'amiante. Un an plus tard, le cancer broncho-pulmonaire et le mésothéliome (considérés comme une complication de l'asbestose), sont ajoutés au tableau des maladies professionnelles. C'est en 1977, que la première réglementation touchant directement l'utilisation d'amiante apparaît, l'arrêté du 29 juin interdit alors le flochage⁴ à l'amiante dans les locaux d'habitation. Suite à cet arrêté, trois autres arrêtés et un décret (17 août) détailleront les modalités de la surveillance médicale, du contrôle d'empoussièrement et des consignes de sécurité dans les lieux où la

⁴ Matériaux d'isolation fibreux présent, en autres, dans les conduits de ventilation ou de chauffage, plafonds et parois (sous-sol, garage, etc.)

population est exposée à l'amiante. L'année suivante, un décret interdit l'emploi de tout matériau contenant plus d'un gramme d'amiante pour 100 grammes de matériaux. En 1985, le cancer du poumon lié à l'amiante est inscrit au tableau des maladies professionnelles (Régime général tableau 30 et 30 bis). Cinq années plus tard, un arrêté interdit aux travailleurs salariés des entreprises de travail temporaire ou en contrat à durée déterminée d'effectuer des travaux de déflocage et de démolition exposant à l'amiante. L'interdiction totale de l'utilisation d'amiante a eu lieu en deux étapes : la première en 1994 où l'usage des amphiboles a été interdit par le décret du 26 juillet et la deuxième en 1996-1997, où un décret publié au Journal officiel interdit « la fabrication, la transformation, l'importation, la cession à quelque titre que ce soit de toutes variétés de fibres d'amiante ». La France est alors le huitième pays européen à interdire l'usage de l'amiante.

La vague de réglementation de l'amiante a débuté en Europe avec le Danemark en 1972, qui a commencé par interdire l'utilisation de l'amiante pour l'isolation, suivi de la Suède en 1973. L'interdiction totale de l'utilisation de l'amiante pour ces deux pays a eu lieu respectivement en 1980 et en 1982. Ensuite, l'Islande (1983) et la Norvège (1984) ont promulgué différentes interdictions sur l'utilisation des matériaux amiantés. Le Royaume-Uni, quant à lui, a commencé par interdire l'importation, l'approvisionnement et l'utilisation de crocidolite et d'amosite (les deux amphiboles les plus utilisées) en 1986. Il faudra attendre 1999 pour qu'il interdise l'usage du chrysotile. L'Allemagne et l'Italie interdiront l'usage de tous les types d'amiantes en 1992 et 1994 (sauf dérogation mineure). Enfin, dans les pays de l'union européenne, l'amiante y est interdite d'extraction et d'utilisation depuis 2005. Quant à la Russie, elle continue de produire, exporter et utiliser l'amiante de manière massive chaque année (Cf. Partie I.1.2).

De l'autre côté de l'Atlantique, les Etats-Unis ont commencé à interdire l'utilisation des flocages à base d'amiante en 1973. Cette réglementation de l'amiante sur le sol américain a débuté suite à une vague de procès qui a déferlé aux États-Unis contre les fabricants de produits en amiante. C'est donc la multiplication des réclamations vis-à-vis des dommages corporels causés par l'amiante qui a forcé les industriels à arrêter d'utiliser ces fibres sur le territoire américain (il en est de même pour l'Europe). D'un point de vue pratique on peut considérer que l'amiante n'est plus utilisée aux Etats-Unis mais elle n'en reste, pour autant, pas totalement interdite. En effet, le Sénat américain a voté en 2007 une loi interdisant l'importation et l'utilisation d'amiante mais cette loi n'a pas été ratifiée par l'administration du président G. W.

Bush qui officiait à l'époque. Le Canada (premier pays à avoir exploité en masse l'amiante) a interdit, pour les mêmes raisons que les Etats-Unis, la crocidolite et l'amosite en 1984 suite à la recommandation de la Commission royale de l'Ontario. Cette même année, le Canada crée l'Institut de l'amiante qui deviendra plus tard l'Institut du chrysotile. Cet institut, très controversé, a pour but de maintenir l'extraction et l'utilisation du chrysotile (Canadien) en essayant de justifier l'inoffensivité de ce type d'amiante. Ce n'est qu'en 2012 que le Canada, par l'intermédiaire de son ministre de l'industrie Christian Paradis, cède aux pressions du CTC (Congrès du Travail du Canada) et annonce que le gouvernement ne s'opposera plus à l'addition du chrysotile à la liste de la Convention de Rotterdam. Finalement, le chrysotile sera interdit définitivement dans ce pays en 2018.

I.1.6 Attente de la société vis-à-vis de l'amiante

Les quantités massives d'amiante extraites dans le monde tout au long du 20^{ème} siècle ont permis de fabriquer des milliards de tonnes de produits à base de matériaux amiantés. Lorsque ces matériaux amiantés se dégradent, ils doivent être neutralisés afin d'éviter toute dispersion des fibres dans l'air. Au vu des nombreuses raisons sanitaires évoquées précédemment, l'élimination des déchets et le désamiantage de bâtiments impliquent des risques et des coûts importants. On évalue à 24 millions de tonnes les produits amiantés accumulés en France (plafonds avec flocage, tuiles, etc.) dont 13 millions de tonnes de plaques ondulées et plaques profilées diverses [44]. Sur l'ensemble des déchets, 95% d'entre eux contiennent des fibres de chrysotile contre 5% pour les amphiboles de type amosite et crocidolite. A l'heure actuelle, aucun traitement (au niveau industriel) ne permet de traiter de manière écologique et économique tous ces déchets (Cf. Partie 1.2.2). Du fait de ce manque de solutions viables, une mauvaise gestion de ces déchets tend à exporter les risques sanitaires vers les pays en voie de développement. Par exemple, le transfert de navires, contenant de nombreux matériaux amiantés, vers l'Asie est une pratique fréquente. Ces navires sont alors démantelés sur place dans des conditions « désastreuses » : sans aucune protection pour l'homme et pour l'environnement.

I.2 ETAT DE L'ART

I.2.1 Identification de l'amiante

Il existe différentes techniques de caractérisation permettant l'identification de l'amiante dans les matériaux. Cette identification est nécessaire du fait de la présence de l'amiante dans un grand nombre de bâtiments (et autres édifices) construits au cours du 20ème siècle. La gestion des risques d'exposition exige que cette identification des dangers ait été réalisée avant tous travaux de maintenance, rénovation ou démolition de structures supposées amiantées.

À l'heure actuelle, les diagnostics concernant la présence d'amiante dans des matériaux passent par des campagnes d'échantillonnage sur le terrain, suivies d'analyses en laboratoire. En France, les laboratoires spécialisés dans l'identification d'amiante dans les matériaux doivent être accrédités par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) ou par un organisme européen équivalent. Dans ces laboratoires, les techniques applicables sont :

- La microscopie optique à lumière polarisée⁵ (MOLP) pour les surfaces fibreuses⁶
- La microscopie électronique à transmission⁷ (MET) pour tous les types de surfaces
- La microscopie électronique à balayage⁸ (MEB) pour tous les types de surfaces

Dans le cas de la MOLP, il est possible de l'utiliser pour les couches non-fibreuses mais si l'analyse ne permet pas une identification claire pour un échantillon, il faudra alors effectuer une analyse MET ou MEB pour confirmer ou non la présence d'amiante dans le matériau [45]. Dernièrement, un appareil à lecture directe a été commercialisé afin de diagnostiquer directement les déchets sur place sans passer par une phase d'échantillonnage et d'envoi en laboratoire [46]. Cet appareil se nomme le « PhazIRTM Amiante » (Plychromix, USA). Il utilise la spectrométrie d'infrarouge proche⁹ (NIR) et compare les spectres infrarouge obtenus avec les spectres de référence des amiantes purs¹⁰(sans différenciation par type d'amiante). Il propose donc une analyse qualitative de la présence d'amiante dans les matériaux in situ,

⁵ Cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »

⁶ Présentant des fibres d'amiantes visibles à la loupe binoculaire

⁷ Cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »

⁸ Cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »

⁹ Cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »

¹⁰ Cf. Chapitre III « Identification et destruction des composés amiantés »

réduisant ainsi les délais et coûts de détection. Cet appareil possède une limite de détection qui lui permet de détecter jusqu'à 3% (en masse) d'amiante dans un déchet.



Figure I.11 : Image du PhazIR™ Amiante (Plychromix, USA), crédit photo Fondis Electronic

En complément de l'analyse des matériaux amiantés, on réalise une mesure de la concentration en fibres d'amiante dans l'air afin de déterminer si ce dernier est pollué et donc dangereux pour la santé humaine. L'analyse mise en place consiste à aspirer avec une pompe un volume d'air (plusieurs mètres cubes) potentiellement contaminé par des fibres à travers un filtre. Ce filtre est alors analysé et un comptage des fibres est réalisé à l'aide des deux techniques suivantes :

- La microscopie optique à contraste de phase¹¹ (MOCP), qui permet de réaliser un comptage de fibres présentes sur le filtre. Le nombre de fibres ne doit pas dépasser 0.1 fibre par centimètre cube d'air (moyenne sur une heure). Cette technique est mise en œuvre pour les contrôles réalisés en cours de chantier aux postes de travail ou dans le compartiment du tunnel d'accès à la zone dans lequel les opérateurs retirent leurs protections respiratoires.
- La Microscopie Electronique à Transmission (MET) permet de s'assurer de manière très précise s'il reste des fibres d'amiantes en fin de travaux de retrait ou d'encapsulation de flocages et calorifugeages, avant de démanteler l'enceinte de confinement.

En France, le déclenchement de travaux de désamiantage est obligatoire à partir de 5 fibres d'amiante par litre d'air (f/L), pour les fibres de plus de 5 micromètres de longueur (L), de diamètre (D) inférieur à 3 μm et de rapport (L/D) longueur sur diamètre supérieur à 3. Cette valeur correspondait au bruit de fond environnemental maximal mesuré en milieu urbain dans

¹¹ Cf. Chapitre II « Techniques expérimentales »

les années 70. Elle doit, en cas de dépassement à l'intérieur des locaux, être interprétée comme une pollution liée à la dégradation des matériaux et produits contenant de l'amiante, ou à une contamination provoquée par des travaux susceptibles de générer un sur-risque d'exposition des occupants du bâtiment par rapport à ce bruit de fond.

I.2.2 Destruction de l'amiante

L'accumulation des déchets amiantés et surtout leur dangerosité a poussé la société civile à trouver des solutions pour les traiter. L'enjeu est donc de neutraliser la dangerosité des déchets, et si c'est possible dans certains cas, de les valoriser après traitement. Dans le paragraphe qui suit, différents types de traitements seront énumérés et classés selon le procédé mis en jeu (Tableau I.3). L'étude RECORD [47] a permis, en partie, de dresser la liste des procédés déjà publiés et des brevets déposés, mais aussi d'exposer les procédés déjà en cours d'industrialisation pour des gros volumes.

Tableau I.3 : Procédés de traitements des déchets amiantés

Types de traitements	Procédés
Traitements Thermiques	La fusion
	La déshydratation
Traitements thermochimiques	Procédés acides
	Procédés basiques
	Agents minéralisants
Traitements mécaniques	Broyage/Malaxage
Autres traitements	Procédé par ultrasons
	Procédé micro-ondes
	Procédé de clinkérisation
	La décharge plasma
	La carbonatation
	Oxydation hydrothermale/Eau supercritique

Traitements thermiques :

Il existe deux types de traitement thermique concernant le traitement des déchets amiantés : la fusion et la déshydratation.

La fusion est utilisée afin de vitrifier l'amiante, qui à partir d'une certaine température, selon les types d'amiante, voit sa structure cristalline fibreuse disparaître. L'inconvénient de cette technique est qu'il faut atteindre des températures très élevées et donc très coûteuse pour vitrifier les fibres. La température, à atteindre, peut dépasser 1500 °C car la température de fusion des amiantes se situe entre 1200 et 1500 °C selon les types, 1521°C pour le chrysotile, 1399°C pour l'amosite et 1229°C pour la crocidolite) [48-50]. La faible conductivité thermique de l'amiante impose l'utilisation de températures significativement au-dessus du point de fusion. Pour éviter cela, il est possible d'augmenter la durée du traitement ou de broyer les déchets avant leur traitement thermique afin d'augmenter leur réactivité. Dans les deux cas, cela va impacter le coût du traitement. Un avantage des procédés de fusion, c'est qu'il est possible de traiter tous les types de déchets amiantés, de détruire dans un même temps les fibres d'amiante, mais aussi la matrice (cimentaire ou non) présente dans le déchet. Différentes études ont été réalisées sur le sujet ces dernières années ; par exemple, celle sur le chrysotile pur [51, 52] avec des températures de fusion dépassant 1300 °C. D'autres recherches se sont orientées vers l'utilisation de fondants afin de diminuer ces températures. L'étude réalisée par Vast P. et al [53] en 2004 a montré que l'ajout de polyphosphate de sodium permettait de traiter le chrysotile à 900°C. En 2006, Fujishige M. et al [54] ont utilisé du chlorure de calcium pour diminuer la température de fusion du chrysotile jusqu'à 500°C. Les recherches se sont aussi portées sur la destruction thermique des déchets contenant de l'amiante avec des températures similaires à celle utilisées sur les amiantes pures [55-58]. En 2008, Hashimoto, S., et al [59] ont expérimenté une montée en température sous vide, ce qui a permis de traiter les déchets à moins de 900°C. Actuellement, un procédé de fusion utilisant une torche à plasma existe en France: il s'agit de l'usine de vitrification INERTAM (filiale du groupe EUROPLASMA) basée à Morcens (33). 6 500 tonnes de déchets peuvent y être traitées chaque année ce qui représente 2,5% du tonnage potentiel de déchets amiantés à traiter par an (250kT environ). Pour traiter ce tonnage, l'usine fonctionne avec un four de vitrification (1600°C) alimenté par 3 torches à plasma. En partant d'une tonne de déchet le processus conduit à 0.6 tonne d'un matériau inerte (vitrifiât) qui peut être commercialisé en sous-couches ou granulats dans les travaux publics.

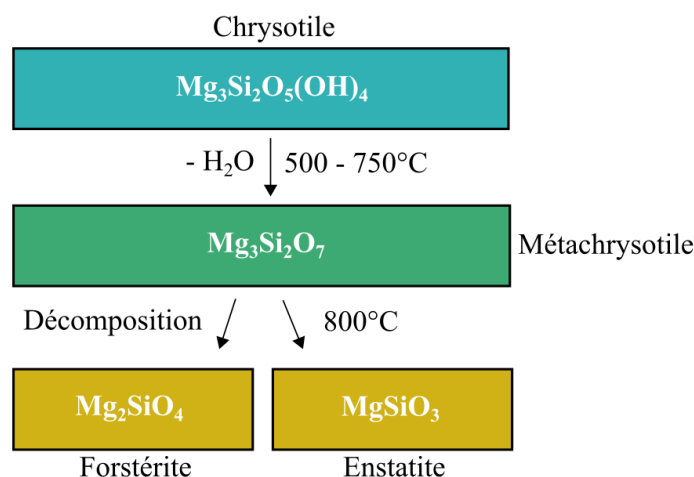


Figure I.12 : Décomposition thermique du chrysotile

Il est toutefois possible de traiter thermiquement les déchets amiantés à des températures en deçà du point de fusion des amiantes grâce à la déshydratation. En effet, tous les types d'amiantes possèdent des radicaux hydroxyles (OH) sensibles aux températures qui se situent entre 600 et 850°C. Lors de ce traitement en température, les ions OH⁻ sont libérés sous forme d'eau : on obtient alors une déshydratation (évaporation) de l'eau de structure contenue dans les fibres d'amiante. Ce qui conduit, alors, à une transformation de sa structure physico-chimique. La déshydratation complète du chrysotile survient autour des 800°C [60, 61]. Suite à ce traitement, une recristallisation en forstérite (Mg₂SiO₄) et enstatite (MgSiO₃) (Fig. 5) (structure cristalline non-fibreuse) est obtenue.

Pour les amphiboles, le processus est complet à 900 – 960°C pour une obtention de minéraux tels que les pyroxènes, magnétite, hématite et cristobalite. Quel que soit le type d'amiantes, le traitement dure entre 6 et 8 heures. Ce procédé reste toutefois très consommateur d'énergie et coûteux. Des recherches ont été entreprises, afin de réduire les coûts, par Kozawa, T., et al. [62] sur les déchets contenant du chrysotile : le but est de les traiter sous atmosphère de vapeurs d'eau à des températures inférieures à 800°C. D'autre part, les processus de déshydratation sont potentiellement dangereux dans le cas où les déchets contiendraient des composés organiques. Ce procédé pourrait entraîner l'émission de composés gazeux (en plus de l'eau) venant ralentir le processus de déshydratation initial, mais aussi libérer des composés nocifs pour l'environnement comme le dioxyde de carbone.

Traitements thermochimiques :

De nombreux traitements thermochimiques agissent sur l'amiante : des procédés chimiques couplés avec un traitement en température (de 80 à 1400°C) permettent, en effet, d'attaquer la structure des amiantes.

Un des traitements les plus utilisés sur les amiantes et déchets amiantés est celui à l'acide. En effet, les acides vont pouvoir dissoudre les cations présents dans les fibres d'amiante (fer et magnésium). On retrouve environ 33% de magnésium dans le chrysotile et entre 6 et 25% dans les amphiboles selon leur type. Le magnésium et le fer (présent dans les amphiboles) vont alors se retrouver en solution. Même si l'efficacité du traitement acide augmente quand le pH diminue, plusieurs études proposent l'utilisation d'acides faibles comme l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [63-66] afin de complexer le magnésium permettant ainsi de réduire les problématiques liées à la gestion de grande quantité d'acide. La différence de structure entre les amphiboles et les serpentines explique leur différence de réactivité vis-à-vis des acides. Comme évoqué précédemment, la fibre de chrysotile est constituée notamment d'une couche externe d'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, brucite) très soluble en milieu acide permettant une lixiviation très efficace. Dans le cas des amphiboles, les feuillets de silice viennent enfermer les cations réactifs, inhibant totalement la lixiviation surtout en cas d'utilisation d'acides faibles. Le seul acide capable de dissoudre cette coquille de silice est l'acide fluorhydrique en formant des fluoro-silicates (SiF_4) solubles dans l'eau. Cependant, la dangerosité de cet acide rend son utilisation à échelle industrielle très compliquée. Une des solutions pour utiliser l'acide fluorhydrique a été proposée par Yanagisawa, K., et al. [67]. Cette solution est basée sur la décomposition du chlorodifluorométhane (CHClF_2) libérant de l'acide fluorhydrique et chlorhydrique sous forme de gaz qui pourront alors dégrader les déchets. Cette solution est cependant réductrice vis-à-vis de la corrosion engendrée. L'acide chlorhydrique a été très utilisé dans différentes études [65, 66, 68, 69] pour traiter aussi bien le chrysotile que les déchets amiantés. Un autre acide fort que l'on retrouve beaucoup dans le traitement thermochimique des déchets amiantés est l'acide sulfurique (H_2SO_4) [69-71]. Il a été démontré par Nam, S.N. et al. [72] que l'utilisation d'acide sulfurique recyclé permettait de neutraliser certains déchets amiantés. L'efficacité des acides phosphorique [73-75], nitrique [69, 76] et fluorosulfurique [77] a aussi été prouvée durant les dernières années. En 2016, des essais sur un procédé acide en pilote industriel ont été réalisés par la société Neo Eco Recycling en France. Ce procédé repose sur un brevet [78] déposé par Ghislain D. et Delmas M. en 2009. L'ensemble du pilote est mobile et peut tenir dans un container qui peut être déplacé directement sur les chantiers de

désamiantage. Le procédé est basé sur une destruction à l'aide d'acide chlorhydrique (8,5%) à 90°C précédée par une phase de broyage (granulométrie de l'ordre du millimètre). Suite à ce traitement, de la silice sous forme solide est récupérée. Une valorisation des coproduits présents dans la phase liquide sous forme d'hydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et de chlorures (MgCl_2) est envisagée

Un autre procédé de traitement des amiantes est celui utilisant les bases fortes. En libérant des ions OH^- , les bases fortes vont, notamment, permettre la précipitation des ions métalliques présents en solution sous forme d'hydroxydes [68]. Une étude menée par Kumada, N., et al. [69] propose, après un premier traitement à l'acide, un traitement en milieu basique sur du chrysotile pur avec de la soude (NaOH). Cette seconde attaque basique permet alors de dissoudre la silice amorphe formée lors du premier traitement. Ce type d'approche reste relativement peu abordé dans les études actuelles.

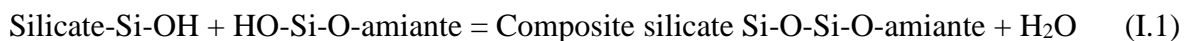
Le tableau I.4 compile les conditions expérimentales des différentes études thermochimiques présentées dans le paragraphe précédent. A cause du manque de données, certaines études ont été volontairement omises. Nous avons décidé d'utiliser un procédé thermochimique et ce tableau va nous permettre d'orienter le procédé vers des conditions optimales.

Tableau I.4 : Conditions expérimentales des procédés thermochimiques

Auteurs	Déchets	Broyage	Solvants	Déchet(g)/acide(g)	C _{Solvant} (mole.L ⁻¹)	Température (°C)	Durée	Sous-produits
Jo et al [65]	Tuile de toit	0,075 mm	HCl	0,400 – 0,520	9	100	1 - 3 heures	Chrysotile
			H ₂ C ₂ O ₄	0,67 – 0,75	5		75 - 135 min	Mg-Oxalate et Ca-oxalate
Valouma et al [63]	Chrysotile	non	H ₂ C ₂ O ₄	-	0,05 – 0,2	25	10 jours	Mg-Oxalate et Forsterite
Kumada et al [69]	Chrysotile	non	H ₂ SO ₄	0,07	1	180	14 - 48 heures	SiO ₂
			HNO ₃	0,11	1			
			HCl	0,2	1	(Hydrothermale)		
			NaOH	0,013	20	180	14 - 48 heures	Mg(OH) ₂
			KOH	0,01	20	(Hydrothermale)		
Heasman et al [70]	Chrysotile	non	H ₂ SO ₄	0,01	2,96	25	20 jours	-
Nam [72]	Tuile de toit	non	H ₂ SO ₄	0,2	2,5	100	10 - 24 heures	CaSO ₄ , SiO ₂
Pawelczyk et al [79]	Joint	0,315 µm	H ₃ PO ₄	0,68	-	90	1 heure	SiO ₂ , CaSO ₄ et Ca(OH) ₂
Hongo [76]	Chrysotile	non	HNO ₃	-	-	37°C	10 jours	SiO ₂
Sugama [77]	Chrysotile	non	FSO ₃ H	-	-	-	-	MgSO ₄ , SiO ₂ et H ₂ SiF ₆

Ce tableau permet donc de comparer l'efficacité des différents procédés thermochimiques selon différentes conditions expérimentales. Certains procédés préconisent de broyer les déchets avant de les traiter, en ce qui nous concerne nous avons éliminé ce type de procédé car le broyage est une étape dangereuse puisqu'il libère les fibres d'amiante. Les acides fluorés ne seront pas retenus à cause de la dangerosité du fluor. Concernant l'acide oxalique, il ne sera pas retenu car il ne permet pas d'obtenir des sous-produits hautement valorisables. De plus lors du traitement de déchets industriels comportant une matrice, celle-ci sera difficilement soluble dans cet acide faible. Toujours d'après ce tableau, trois types d'acides (HCl, H₂SO₄ et HNO₃) permettent un traitement efficace des déchets avec l'obtention, notamment, de silice.

En parallèle de ces procédés thermochimiques, les industriels se sont intéressés à l'utilisation d'agents minéralisants pour traiter l'amiante. Ce procédé consiste à mettre en contact des molécules à base de silice et de l'amiante.



Ces molécules possèdent une très forte affinité physico-chimique avec l'amiante, due à l'analogie de configuration entre les espèces silicatées présentes. Elles vont venir se greffer à la surface des fibres d'amiante et vont polymériser en un réseau dense et compact. Un verre de synthèse au sein duquel les fibres font partie intégrante du réseau, est créé. Cette polymérisation a, alors, lieu lors du séchage du complexe amiante/agent. Ce procédé est donc dépendant de la température, et il permet de limiter la dispersion des fibres. Dans les années 90, la société ARI Technologies Inc (USA) a développé puis breveté [80, 81] un procédé permettant de détruire les déchets amiantés incluant ces agents minéralisants. Ce procédé comporte 4 étapes :

- Broyage et malaxage
- Traitement thermique (20 minutes à 1200°C)
- Traitement des fumées (refroidisseur, module d'oxydation thermique, etc.)
- Sortie des produits vitrifiés

L'agent minéralisant est introduit durant la phase de broyage afin de faciliter son imprégnation. Il est constitué d'un mélange de solution d'hydroxyde de métal alcalin, de silicate de métal alcalin, de borate de métal alcalin, de borate de métal alcalino-terreux. En 2015, la société

Windsor Waste Management (WWM), qui appartient à WISG¹² (leader au Royaume Uni de l'élimination des déchets amiantés), a racheté la société ARI technologies ainsi que ses deux brevets afin de construire une usine capable de traiter 50 tonnes de déchets par jour grâce à ce procédé. L'avantage de ce procédé est que, durant toutes les étapes du traitement, les mesures d'empoussièrement restent inférieures à une fibre par centimètre cube et aucune fibre résiduelle n'est détectée en sortie de process.

Traitements mécaniques :

Les procédés mécaniques vont, de manière systématique, diminuer le temps de traitement et améliorer le rendement de destruction des amiantes et déchets amiantés. Mais ces traitements consomment beaucoup d'énergie impactant directement leurs coûts. Cependant, la libération de fibres durant les procédés de broyage engendre un risque de contamination. Ces traitements sont souvent couplés avec un autre de type thermo-chimique, thermique, etc... ; mais dans certains cas, seul un traitement mécanique est appliqué [82]. C'est notamment le cas de l'étude réalisée par Plescia et al.[83] où un broyage (broyeur à anneaux) a été réalisé sur du chrysotile pur menant à un composé quasi-amorphe et non-fibreux. Pour éviter la dispersion de fibres, des procédés de broyage en phase humide ont été mis en place. Ils permettent d'augmenter les surfaces d'échanges dans le cas où un autre traitement est appliqué au déchet. Un malaxage, avec un système de vis sans fin, est possible afin d'assurer un traitement homogène du déchet et de limiter le risque d'avoir des quantités de déchet non-traitées en fin de procédé.

Procédé par ultrasons :

Le procédé par ultrasons génère une onde ultrasonique qui se propage dans le solvant (en contact avec le déchet). Cette onde crée alors des petites bulles de gaz ou vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent jusqu'à atteindre un diamètre maximal pour ensuite imploser créant, selon la théorie des points chauds, des conditions locales de pressions et de températures extrêmes (4500°C pour 1700 atm). Cette forte énergie générée par l'implosion des bulles favorise l'augmentation de la vitesse de destruction des amiantes dans le cas d'un couplage avec un autre traitement chimique (attaque acide, etc.). Ce procédé a été étudié en présence d'acide oxalique pour une plus grande efficacité [84]. Cette étude a montré qu'il est

¹² Windsor Integrated Service Group

possible d'obtenir une inertisation partielle sur des fibres d'amiantes pures avec une fréquence de 19.2 KHz pour 150 W, mais aucun test n'a été réalisé sur des déchets de type amiante-ciment ou autre MCA.

Procédé micro-ondes :

Un autre procédé en cours d'étude est le traitement par micro-ondes. Dans le cas du traitement des amiantes, les ondes hautes fréquences émises par le générateur (2.45GHz) vont faire vibrer les groupements hydroxyles et venir chauffer et donc déshydrater le déchet. Comparé au chauffage traditionnel, ce procédé se caractérise par une consommation d'énergie cent fois plus faible et un temps de traitement 200 fois plus court (une dizaine de minutes). Avec l'ajout d'un agent mouillant, une répartition uniforme de la chaleur, dans les déchets chauffés contenant diverses fractions de fibres d'amiante, est assurée [85-88].

Procédé de clinkérisation :

Pour ce qui est de la valorisation directe des déchets après traitement, des études sont en cours sur la fabrication de ciment par procédé de clinkérisation. Il faut savoir que le clinker est un constituant du ciment. Un mélange de départ composé à 80 % de calcaire (CaCO_3) et de 20 % d'aluminosilicates (notamment des argiles qui apportent le silicium, l'aluminium et le fer) permet après broyage et pré-chauffage de former la « farine » ou le « cru ». Ce cru est cuit à une température d'environ 1 450 °C puis trempé en sortie de four pour former le Clinker. Le procédé consisterait donc à traiter ces déchets en température (800-1500°C) de la même manière que pour une clinkérisation dite « classique » avec des durées de traitement suffisantes pour dénaturer la structure fibreuse grâce à l'utilisation d'un fondant¹³ [89, 90].

La décharge plasma :

Des études sont aussi en cours [47] sur l'utilisation de la décharge plasma pour traiter les déchets amiantés. Il est question d'utiliser des composés calciques en solution aqueuse. Cette solution soumise à des décharges plasma, pénétrerait de manière efficace les fibres d'amiante et donc améliorerait la substitution de certains cations. Il serait alors ensuite possible de déstructurer l'amiante à des températures de l'ordre de 800°C. Ces différentes suppositions

¹³ Produit permettant d'abaisser la température de fusion d'un ou plusieurs éléments ou composés chimiques

ne sont pour le moment pas vérifiables car aucune ou très peu d'informations ne sont disponibles dans la littérature.

La carbonatation :

La carbonatation minérale est un processus naturel qui se produit de façon lente et qui transforme les minéraux de types silicates (riches en calcium et en magnésium) en carbonates. Ce processus, à l'état naturel, se produit à pression et température ambiantes. Cette carbonatation est provoquée par la dissociation de CO₂ :



Ce processus est très étudié de nos jours, car il permet de stocker le CO₂ sous forme de carbonate et donc de lutter contre le réchauffement climatique. Il existe deux types de carbonatation expérimentale : par voie sèche (directe) ou par voie humide (indirecte). La méthode directe est très économique du fait que l'emprisonnement du CO₂ ne se fait qu'avec l'utilisation d'un solide (adsorbant) et du mélange gazeux contenant le CO₂. Mais cette conclusion sur la carbonatation par voie sèche n'est pour le moment pas démontrée à l'échelle industrielle. Dans le cas de la méthode par voie humide, les deux problèmes majeurs sont un bilan carbone négatif mais aussi que l'utilisation d'une attaque acide préalable est nécessaire afin de traiter les déchets. Traitement acide qui permet déjà à lui seul de traiter certains déchets amiantés.

Dans le cas du traitement des amiantes, ces procédés auraient, cependant, l'avantage de répondre au risque sanitaire et de créer un sous-produit valorisable (CaCO₃/MgCO₃). L'application de ce procédé a fait l'objet de différentes recherches menées sur le chrysotile pur [91-95] et sur les matériaux contenant de l'amianté [96]. Mais les inconvénients majeurs de ces deux méthodes sont leurs cinétiques et leurs rendements qui restent faibles à ce jour.

Oxydation hydrothermale/Eau supercritique :

Lorsqu'elle est soumise à de fortes températures et pressions, l'eau peut se comporter comme un solvant d'espèces minérales. Différentes études proposent un traitement des déchets dans ces conditions. Une déshydratation du chrysotile en condition hydrothermale a été réalisée en 1963 par Ball C.[61] à 600°C. Une autre étude plus récente [97] propose de détruire le chrysotile sous des conditions de température de l'ordre de 700°C sous une pression de 5.80 MPa pendant 5 heures. Le traitement des déchets amiantés dans ces conditions n'a pas été validé pour l'instant, sur un plan industriel.

Valmiane 1 [98] :

Outre les différents procédés présentés précédemment, il existe une étude réalisée dans le cadre du projet Valmiane 1. Ce projet est issu d'un partenariat entre la SOMEZ (Société Méditerranéenne des Zéolithes) et le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Université de Haute-Alsace (LMPC, UMR CNRS 1016) établi avec le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

Ce projet (divisé en plusieurs phases) a pour but de concevoir et de développer un procédé de neutralisation et de valorisation des déchets amiantés. La neutralisation se fait via une attaque acide à froid avec une première étape dite de « trempage » des déchets dans l'acide sulfurique pendant une durée de 30 jours. Les déchets amiantés concernés sont de types flochage et calorifugeage, contenant une forte proportion d'amiante de type chrysotile. La deuxième étape consiste à valoriser les matériaux obtenus à l'issue du traitement :

- De la silice (SiO_2) récupérée dans la phase solide
- De la magnésie (MgO) précipitée dans la phase liquide

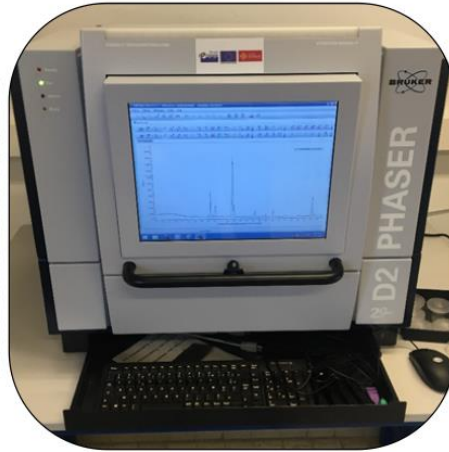
La silice doit servir de précurseur à la synthèse de zéolithes tandis que la magnésie pourra être utilisée comme amendement agricole. L'inconvénient majeur de ce procédé reste la durée de traitement de 30 jours ainsi que la non-prise en charge des déchets contenant les fibres de type amphibole.

Valmiane 2 [99] :

Suite au projet Valmiane 1, un second projet visant un traitement global de tous les déchets amiantés par des procédures chimiques et biologiques à bilan carbone minimal a vu le jour sous le nom de Valmiane 2. Ce projet a eu pour but d'étendre les résultats de Valmiane 1 à toutes les catégories de déchets amiantés quel que soit la nature des fibres d'amiantes. En plus de cela, une investigation d'une technique biologique d'extraction in situ du magnésium a été réalisée en soumettant des micro-organismes (sidérophores) à une privation alimentaire en magnésium. Ce projet a aussi montré que la silice obtenue après traitement acide des fibres de chrysotile permettait la synthèse de CSH (silicate de calcium hydraté).

CHAPITRE II

Techniques de Caractérisation



PAC Balard / ANAMAT IUT Nîmes

II.1 INTRODUCTION

La mise en place d'un nouveau procédé de traitement des déchets amiantés implique une caractérisation systématique à toutes les étapes du procédé. Que ce soit pour l'identification des amiantes dans les déchets, l'analyse des phases solides et liquides obtenues après traitement ou l'étude des propriétés des produits issus de l'étape de valorisation, l'appel à diverses techniques de caractérisation complémentaires est indispensable. Les équipements utilisés pour ces différentes caractérisations font partie de la PAC du pôle chimie Balard (Montpellier) et de la Plateforme d'analyse des matériaux ANAMAT du département SGM de l'IUT de Nîmes.

Ce chapitre est composé de quatre parties regroupant les différentes techniques et méthodes d'analyse :

- Spectroscopiques
- Diffraction des rayons X
- Microscopiques
- Mesures d'adsorption

II.2 LES TECHNIQUES D'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE

La spectroscopie est l'étude expérimentale du spectre électromagnétique d'un phénomène physique. Un spectre résulte de la distribution d'une intensité en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie. L'étude spectroscopique d'un matériau peut être réalisée sur différents domaines de longueurs d'onde, permettant ainsi l'obtention de diverses informations sur le matériau. Pour chaque domaine, un ou plusieurs types de spectroscopie sont associés (Cf. Tableau II.1).

Tableau II.1 : Techniques spectroscopiques associées à chaque domaine électromagnétique [100]

Longueur d'onde	Domaine électromagnétique	Type de spectroscopie associée
<10 pm	Rayons γ	Spectrométrie gamma, Mössbauer
<100 nm	Rayons X	SAXS, EXAFS, XANES, Fluorescence X, EPMA et EDS
100 à 750 nm	Ultraviolet-visible	Spectroscopie UV-visible, fluorescence, Brillouin, Raman
1 à 20 μm	Infrarouge	Spectroscopie IR, proche IR, vibrationnelle
>30 μm	Micro-ondes	RPE, Résonance ferromagnétique, rotationnelle
>100 μm	Radiofréquences	Spectroscopie RMN

Pour tous les types de spectroscopie, un rayonnement incident, à une certaine longueur d'onde (selon le type de spectroscopie), entre en contact avec la surface de l'échantillon. L'interaction avec la matière est une interaction inélastique et la longueur d'onde ou l'énergie est récupérée par le spectromètre en mode réflexion ou transmission. Les techniques spectroscopiques sont des techniques de caractérisations non destructives.

II.2.1 Les spectroscopies Infrarouge et Raman.

Dans le cas des spectroscopies Raman ou infrarouge, lorsque le rayonnement entre en contact avec l'échantillon, il se produit au sein du matériau des changements de moment dipolaire, de polarisabilité ou des transitions électroniques. Les fréquences vibrationnelles obtenues vont alors dépendre de la rigidité des liaisons et de la masse des atomes vibrants donnant ainsi accès à leur identification. Les vibrations observées entre les atomes peuvent être des étirements (stretching), des déformations d'angles (bending, rocking, wagging et twisting) ou encore des translations. Si l'on prend le cas d'une molécule diatomique constituée par 2 atomes A et B avec (r) la distance internucléaire, la courbe ci-dessous (Figure II.1) présente les variations de l'énergie potentielle du système en fonction de (r). Le minimum de cette courbe correspond à la distance internucléaire à l'équilibre (notée r_e) qui donne l'énergie de dissociation (E_d).

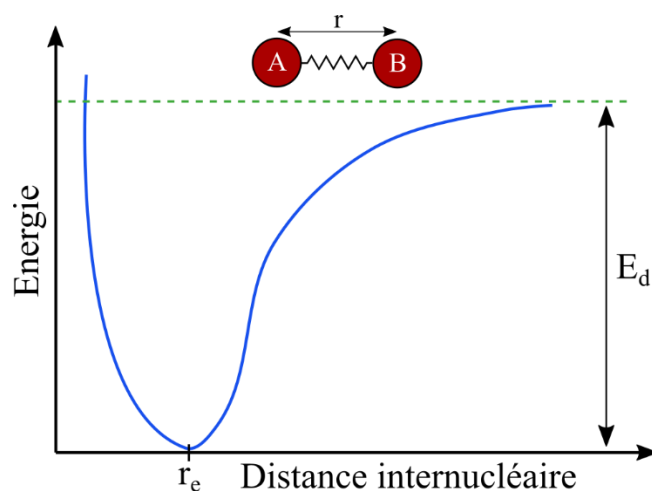


Figure II.1 : Courbe de Morse

Ce système (formé par les atomes A et B) peut être considéré comme un oscillateur harmonique qui, par la loi de Hooke, caractérise la liaison entre les deux atomes comme un ressort de raideur k . On peut ainsi calculer la fréquence d'oscillation notée ν qui va dépendre de la masse réduite du système μ et de la force interatomique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{avec } \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II.2})$$

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en interaction avec une molécule diatomique, une partie de l'énergie est absorbée. Les atomes vont alors vibrer avec la même fréquence autour de leur position d'équilibre (oscillation). Cette vibration est appelée mode normal de vibration. La fréquence du quantum d'énergie absorbée est donnée par la loi de Hooke qui va permettre de déterminer la longueur d'onde de la radiation absorbée :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II.3})$$

Avec λ la longueur d'onde et c la vitesse de la lumière.

Ainsi, en analysant les radiations absorbées par l'échantillon, on peut identifier les transitions entre niveaux d'énergie et en déduire certaines informations sur la structure. Par ailleurs, en spectroscopie, on utilise le nombre d'onde ν exprimé en cm^{-1} .

La Spectroscopie infrarouge :

L'analyse en spectroscopie infrarouge concerne l'étude des liaisons chimiques au sein du matériau. Un spectre infrarouge résulte alors de l'absorption de fréquences correspondant aux fréquences de vibrations des liaisons. Le matériau se comporte comme un ensemble d'atomes liés les uns aux autres, considérés comme un nombre indéfini d'oscillateurs harmoniques avec des constantes de raideur k différentes pour chaque liaison. Cette constante de raideur dépend alors de la nature des atomes ainsi que de la longueur de la liaison mise en jeu. Toutes ces données sont intégrées dans une équation résolue à l'aide des concepts de la mécanique quantique [101].

Les énergies de vibration sont alors définies par :

$$E_n = hc\bar{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- E_n : énergie du niveau vibrationnel n de la liaison (en eV)
- n : niveau vibrationnel quantique
- h, c : constante de Planck et célérité de la lumière
- $\bar{\nu}$: Nombre d'onde du niveau vibrationnel en cm^{-1}

Afin qu'une raie d'absorption apparaisse sur un spectre infrarouge, il faut qu'il y ait une interaction entre le champ électromagnétique et l'un des dipôles constituant le matériau [102] (Figure II.2).

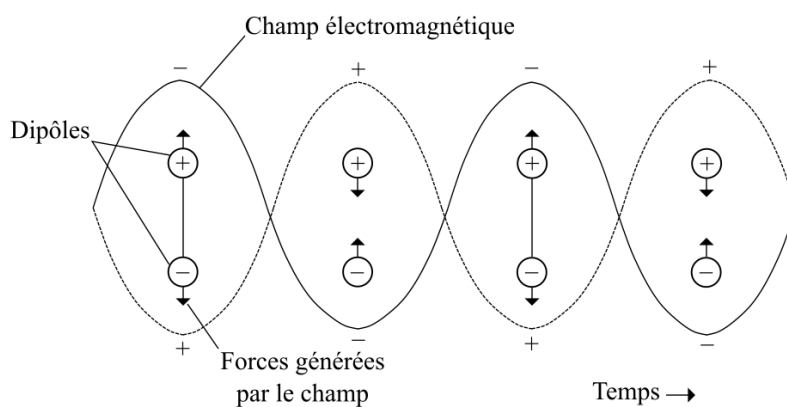


Figure II.2 : Interaction champ électromagnétique/dipôles

Comme montré ci-dessus, le champ électromagnétique oscille de manière périodique et engendre une vibration dans la structure du matériau en lui cédant de l'énergie. Le moment dipolaire est alors proportionnel au déplacement :

$$\mu(r) = \mu_e + \mu_1 r = q(r_e + r) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

- $\mu(r)$ et μ_e : Les moments dipolaires à la distance r et à l'équilibre
- $\mu_1 = \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e$: Le moment dipolaire induit
- q : La charge électrique du dipôle

On observe alors une activité infrarouge quand le moment dipolaire μ_1 est différent de 0. Ce moment va alors varier avec le mouvement des atomes composant le dipôle. De ce fait, certains modes ne sont pas observables en infrarouge. C'est le cas, notamment, des modes d'élongations car ils n'induisent pas de variation du moment dipolaire (Figure II.3).

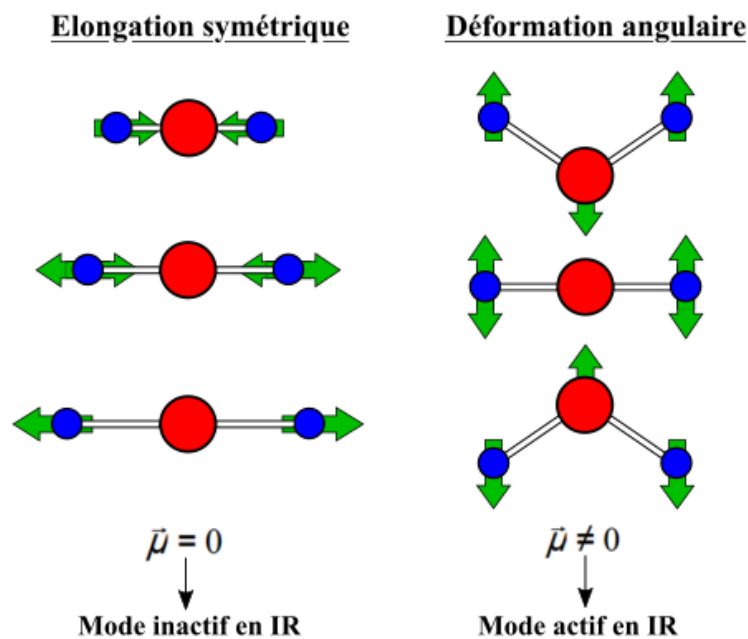


Figure II.3 : Modes de vibration actifs et inactifs en infrarouge

Pour finir, dans un spectre infrarouge, chaque bande ou raie d'absorption va correspondre à une transition entre niveaux vibrationnels d'une vibration bien précise du réseau étudié.

Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman. Ce phénomène a été observé de manière expérimentale en 1928 par le chercheur indien Chandrashekhara Venkata Râman [103] qui a obtenu deux ans plus tard le prix Nobel de physique pour ses recherches sur le sujet. Cet effet résulte de l'interaction de photons incidents avec les nuages électroniques des atomes en vibration au sein de l'édifice cristallin. La majorité des photons incidents est diffusée de façon élastique à la même fréquence que l'onde excitatrice. Dans ce cas, on parle de diffusion « Rayleigh ». Cependant une infime partie des photons (1 sur 10 millions) va être diffusée de manière inélastique avec soit une perte d'énergie (diffusion Raman Stokes) soit un gain d'énergie (diffusion Raman anti-Stokes) (Figure II.4).

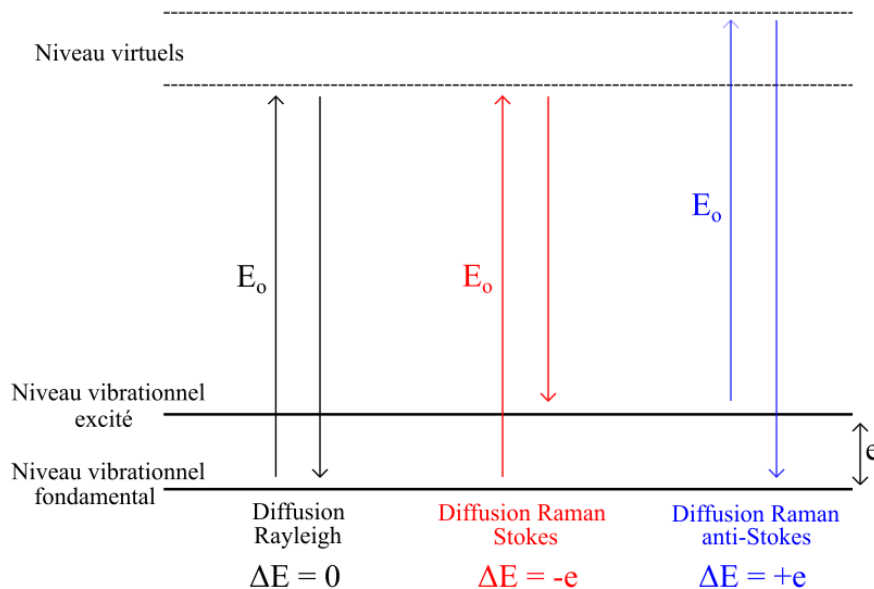


Figure II.4 : Principe des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes

Si l'on reprend l'exemple d'une molécule diatomique possédant un seul mode de vibration et que l'on considère une onde monochromatique de fréquence ω_0 incidente sur celle-ci, le champ électrique de cette onde s'écrit alors:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \quad (\text{II.6})$$

\vec{E}_0 étant l'amplitude de l'onde.

L'interaction champ magnétique/nuage électronique de cette molécule va créer un moment dipolaire induit μ défini par :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (\text{II.7})$$

α étant la polarisabilité de la molécule diatomique.

Afin d'observer un effet Raman, cette polarisabilité doit être de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_e) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (\text{II.8})$$

α_0 étant la polarisabilité de la molécule à la distance internucléaire d'équilibre r_e et r la distance internucléaire à tout moment.

Et sachant que $(r - r_e) = r_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$ où r_m est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre et ω la fréquence de vibration de la molécule. On obtient alors :

$$\mu = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 - \omega)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 + \omega)t] \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme correspond à la diffusion de Rayleigh et les deux autres correspondent respectivement aux diffusions Stokes et anti-Stokes. La diffusion Raman sera active sous la condition que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \neq 0$.

Appareillage et intérêt de l'IR/Raman dans notre étude :

Les mesures infrarouges (ARO : All Reflecting Objective) et Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR/Raman LabRAM ARAMIS de chez Horiba Jobin-Yvon (Figure II.5) de la PAC Balard pour les analyses et la détection des fibres d'amiantes dans les déchets. Pour l'analyse des nanotubes de silice un spectromètre IR Bruker IFS 66v/S et spectromètre Raman Jobin Yvon T64000 HORIBA ont été utilisés. Les échantillons ont été placés entre deux lames de verres afin d'être analysés.

IR/Raman LabRAM ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) :

En configuration IR, cet appareil est équipé d'un détecteur MCT (Tellure de Cadmium et de Mercure) refroidi à l'azote liquide et muni d'une source Globar et d'une séparatrice en KBr permettant de balayer des fréquences entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Il est aussi muni de trois

objectifs : X10, X50 longue focale et X100. En mode Raman cet appareil est équipé de trois lasers :

- Proche infrarouge (785nm)
- Rouge (633nm)
- Bleu (473nm)

Il possède quatre réseaux de diffraction (600, 1200, 1800 et 2400 traits/mm) ainsi qu'un microscope confocal Olympus et une platine micrométrique motorisée XYZ permettant d'effectuer des cartographies. Le faisceau rétrodiffusé est filtré par un filtre « edge » puis détecté par une caméra CCD refroidie avec un module thermoélectrique Peltier.

IR Bruker IFS 66v/S :

Le Bruker IF 66 v/S est un spectromètre à transformé de Fourier qui possèdent un large domaine spectral allant de 25000 à 10 cm^{-1} en modes de transmission, réflexion et émission. Pour notre étude il a été utilisé dans le moyen infrarouge (5000 – 900 cm^{-1}). Cette analyse a été réalisée avec détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride), un séparateur de faisceau KBr et une source Globar.

Jobin Yvon T64000 Aramis (HORIBA) :

Cet appareil possède 4 lasers : un laser à argon dont les lignes principales sont à 514.5 et 488nm, un laser mixte argon/Krypton dont les lignes sont à 647.1, 514.5 et 476.7nm, un laser colorant fournissant des rayonnements incidents entre 600 et 640nm et un laser Ti:Saphir à 675-1100nm.

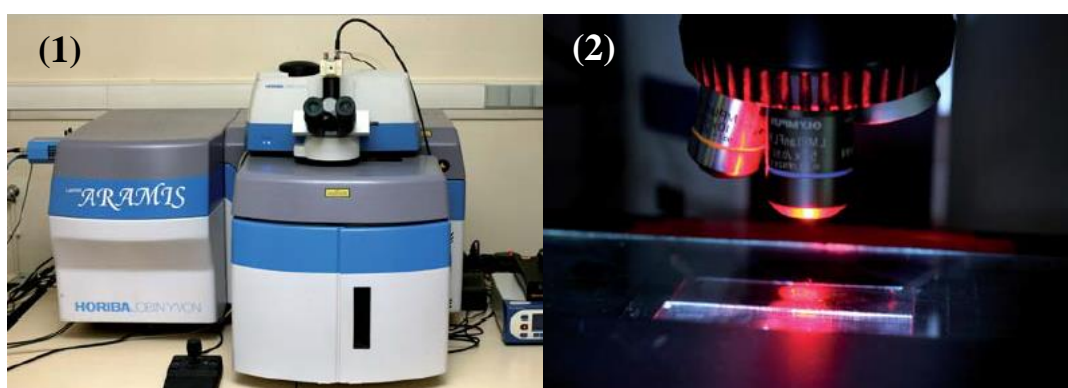


Figure II.5 : (1) Spectromètre IR/Raman Aramis de la PAC (2) Objectifs du spectromètre

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différents types d'amiantes au sein même des déchets. Le spectre du chrysotile (Figure II.6), présente des pics à 3689 et 3648 cm^{-1}

caractéristiques de la couche de brucite $Mg(OH)_2$ (mode d'élongation OH observé dans ce type d'amiante).

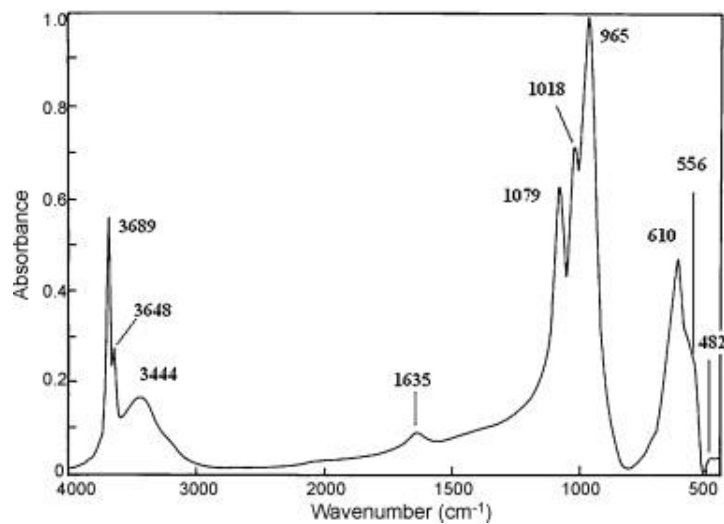


Figure II.6 : Spectre infrarouge du chrysotile réalisé par Anbalagan et al. [104]

II.2.2 La Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

Principe :

La spectroscopie RMN est une technique d'analyse non destructive qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et ainsi d'extraire différentes informations structurales (locales) sur les matériaux analysés. Cette technique consiste à observer la réponse de certains atomes à un champ radio fréquence (dans un champ magnétique intense). Ce type de spectroscopie peut s'appliquer à un très grand nombre de noyaux du tableau périodique.

Le principe de la RMN est basé sur le fait que tout noyau est caractérisé par un spin nucléaire et un moment magnétique :

$$\mu = \gamma \times I \quad (II.10)$$

Avec I le spin nucléaire, μ le moment magnétique nucléaire et γ le rapport gyromagnétique du noyau considéré. En RMN seuls les noyaux de spin non nul peuvent être étudiés. En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux possèdent la même énergie. On parle de dégénérescence. Cette dégénérescence peut être levée grâce à l'application d'un champ magnétique extérieur noté B_0 (Figure II.7).

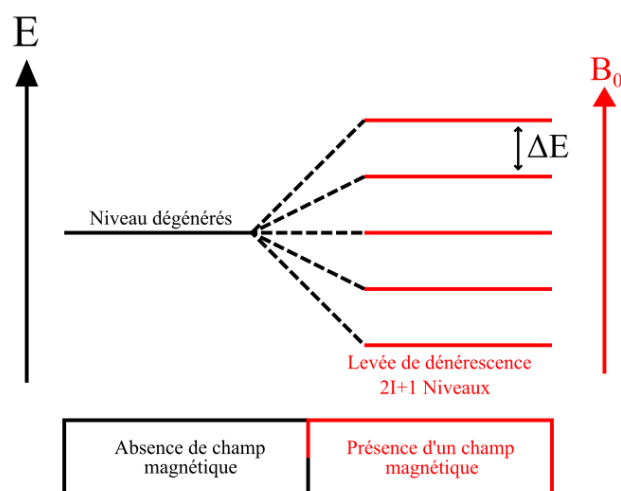


Figure II.7 : Principe de l'effet Zeeman

Dû à l'effet Zeeman, les $(2I+1)$ états d'énergie E sont régulièrement espacés d'une quantité ΔE appelée résonance. La fréquence de résonance des spins va essentiellement dépendre du noyau étudié ainsi que de l'intensité du champ magnétique appliqué. Comme le nuage électronique autour de l'atome constitue un écran magnétique, cette fréquence va aussi varier très légèrement en fonction de l'environnement du noyau étudié. En mesurant cette constante d'écran, on peut en déduire les proches voisins de l'atome étudié. Dans le cas de l'étude des solides en RMN, il existe des interactions anisotropes supplémentaires : le couplage dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique. La haute intensité de ces deux types d'interaction peut venir masquer complètement les informations habituellement recherchées. Le couplage dipolaire est l'interaction directe entre les dipôles magnétiques à travers l'espace. Son intensité est prépondérante dans les solides du fait qu'elle est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les noyaux. Son interaction va alors provoquer un élargissement des raies qui sera éliminé en grande partie (Figure II.8) grâce à une rotation à très haute vitesse de l'échantillon à un angle (appelé angle magique, Magic Angle Spinning ou MAS) de $54,7^\circ$. En effet, « $3\cos^2\theta - 1$ » étant un des facteurs du calcul de l'interaction, cet angle permet de résoudre l'équation $3\cos^2\theta - 1 = 0$ et donc d'éliminer l'interaction. De plus, pour chaque orientation des cristallites par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique prendra une valeur différente pour un atome donné. C'est ce qu'on appelle l'anisotropie de déplacement chimique (Chemical Shift Anisotropy ou CSA). Dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, on obtiendra la somme de toutes ces orientations et donc des raies larges. Ici encore, la rotation à l'angle magique permet de diminuer cette interaction.

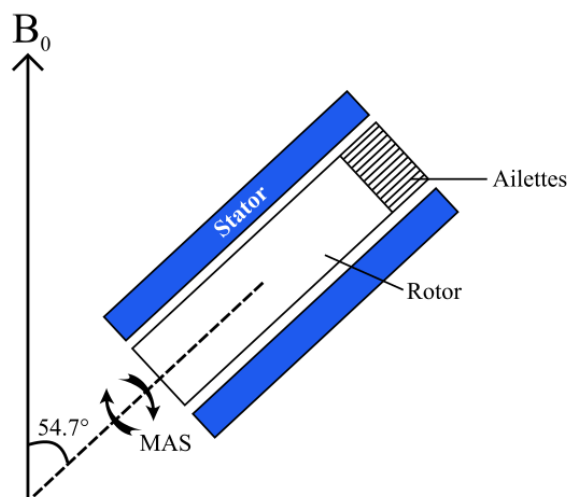


Figure II.8 : Illustration de la rotation à l'angle magique (MAS)

Pour réaliser une analyse, l'échantillon est placé dans un rotor (Figure II.10) lui-même placé dans un aimant appliquant le champ B_0 . On fait tourner ce rotor à l'angle magique à une certaine vitesse (selon l'échantillon) de plusieurs kHz. Un émetteur d'onde électromagnétique va alors envoyer une ou plusieurs impulsions (pulse) polychromatiques autour de la fréquence centrale du noyau que l'on souhaite étudier [105]. Certaines de ces fréquences vont alors être absorbées. Puis quand l'impulsion cesse, l'aimantation va se mettre à osciller pour reprendre sa position d'équilibre (alignée sur B_0). C'est pendant ce retour à l'équilibre (relaxation) que le signal de précession libre (Free Induction Decay ou FID) est enregistré (Figure II.9). Cette procédure est ensuite répétée afin d'additionner les signaux et d'obtenir un résultat possédant un rapport signal/bruit satisfaisant. Ce résultat est présenté sous la forme d'un spectre de haute résolution qui donne l'intensité des raies en fonction de leur fréquence en ppm par rapport à une référence.

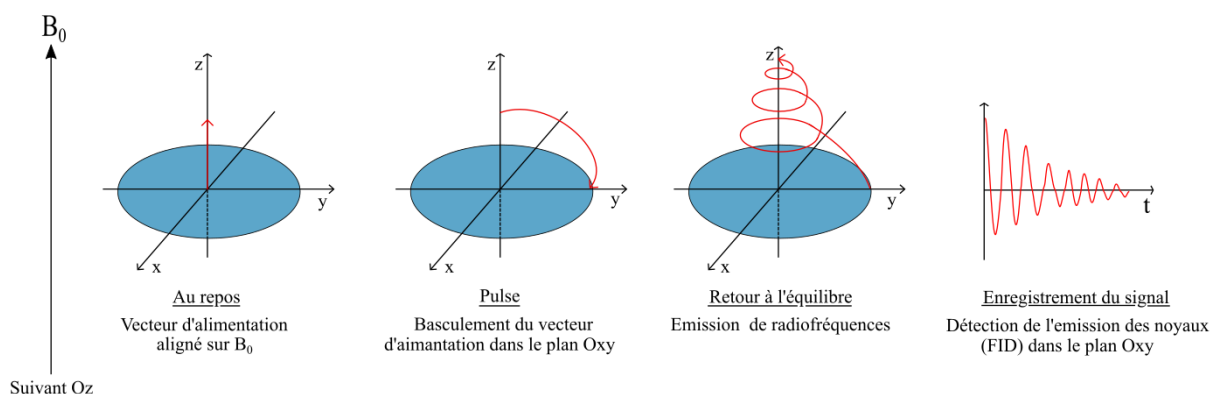


Figure II.9 : Principe d'une analyse RMN

Appareillage et intérêt de la spectroscopie RMN dans notre étude :

Les mesures ont été réalisées à l'aide des spectromètres VNMRs 400MHz et 600MHz (VARIAN solide, Wide Bore) de la PAC Balard. Les échantillons ont été placés dans des rotors (Figure II.10) de 5 mm de diamètre pour un temps de relaxation de 5 secondes. Ces derniers ont été remplis en boîte à gants afin d'éviter une dispersion des fibres.

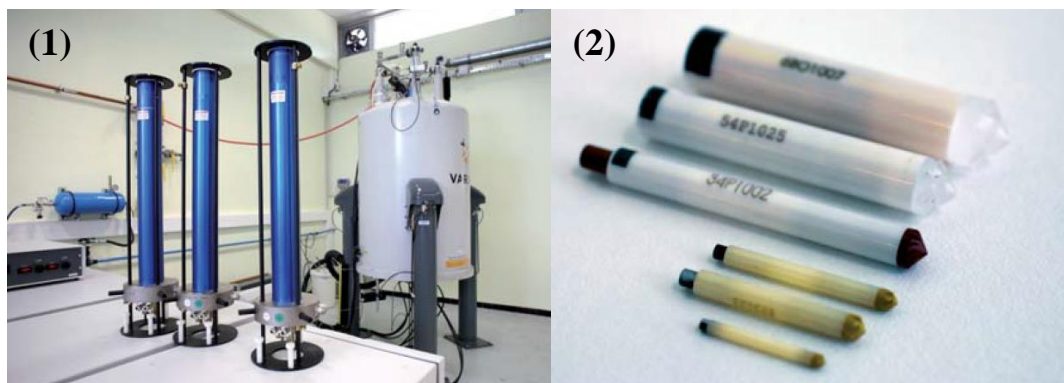


Figure II.10 : (1) Spectromètre VNMRs 600MHz (2) Rotors

La RMN ^{29}Si du solide permet d'identifier le ou les type(s) d'environnement du silicium (Q^0 , Q^1 , etc.) présent dans un matériau. Cette information permet alors de déterminer l'agencement des tétraèdres de silicium entre eux (Figure II.11) et donc de mieux comprendre la structure interne du matériau.

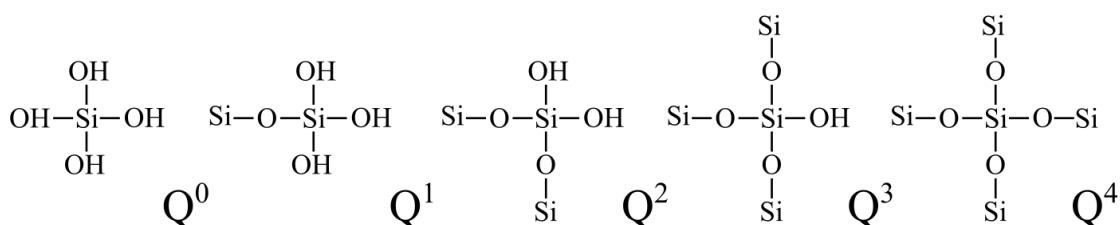


Figure II.11 : Environnement du silicium

La figure II.12 montre le spectre du chrysotile avec son pic caractéristique à -89 ppm. Ce pic correspond à un environnement Q^3 du silicium c'est-à-dire qu'un tétraèdre de silice est lié à trois autres tétraèdres de silice. La quatrième liaison relie un tétraèdre de silice à un octaèdre de brucite (Cf. Chapitre III).

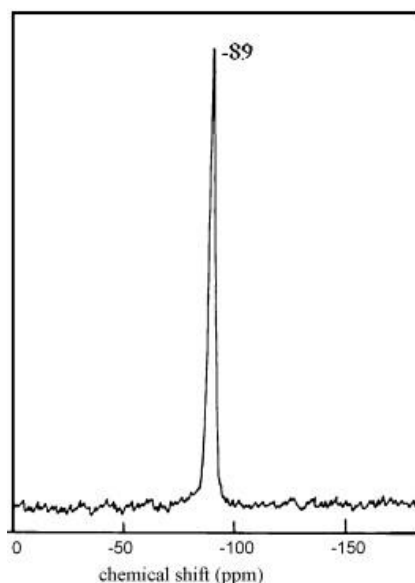


Figure II.12 : Spectre RMN ^{29}Si du chrysotile par Anbalagan et al [104]

II.2.3. La Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Principe :

L'ICP-MS ou spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (Figure II.13) est une technique d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse.

L'analyse ICP-MS se fait en quatre étapes :

- Introduction/nébulisation
- Ionisation
- Séparation en masse
- Détection : le spectromètre

L'échantillon est d'abord mis en solution puis dilué (au ppm environ). Cette solution est ensuite vaporisée à l'aide du nébuliseur qui la transforme en aérosol liquide composé de microgouttelettes. Cet aérosol est ensuite envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10 000°C) : c'est l'étape d'ionisation. Les ions sont alors dirigés vers un ensemble de lentilles électrostatiques (lentilles ioniques) qui vont permettre d'extraire les ions chargés positivement et les transporter vers le filtre de masse quadripolaire. Ce filtre va seulement laisser passer les ions ayant un rapport m/z (masse sur charge) déterminé par l'opérateur. La dernière étape de détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à

dynodes¹⁴ discrètes : le spectromètre. En effet, à la sortie du quadripôle, l'ion positif va venir heurter la surface semi-conductrice de la première dynode, ce qui va provoquer l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui vont venir heurter une seconde dynode et ainsi de suite jusqu'à la dernière dynode précédant le détecteur. Pour un ion détecté : 100 électrons vont atteindre un collecteur équipé d'un préamplificateur qui va traduire le signal en nombre d'impulsions (nombre de coups). C'est avec ce nombre de coups que l'on détermine alors la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif. Ainsi l'ICP-MS permet d'analyser simultanément différents éléments à de très basse concentration (jusqu'au ppt en fonction de l'élément).

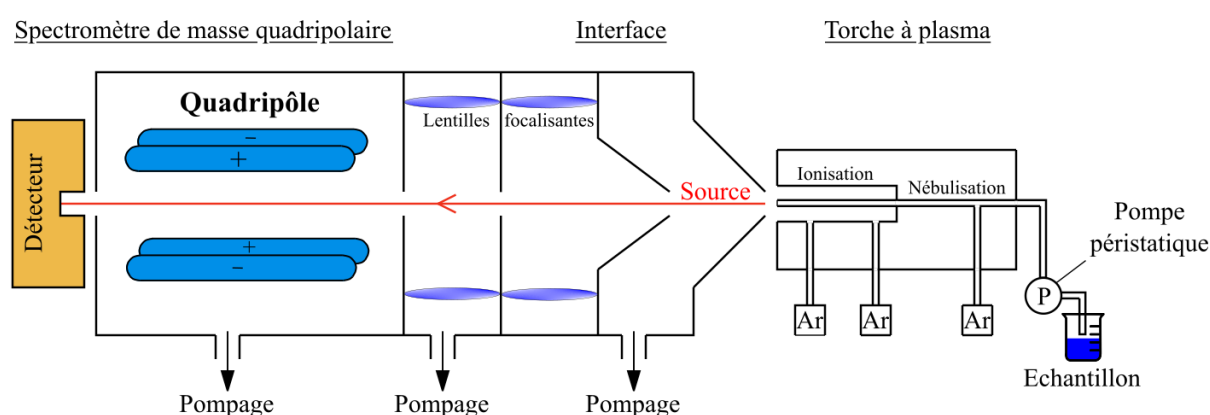


Figure II.13 : Principe de fonctionnement de l'ICP-MS

Appareillage et intérêt de l'ICP-MS dans notre étude :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre 7900 ICP-MS (Agilent) de la PAC Balard (Figure II.14). Cet appareil est muni d'un passeur d'échantillon ASX500, il permet une précision de 2 à 5% selon les ions analysés ainsi que leurs concentrations. Les concentrations des solutions à analyser ne doivent pas dépasser le ppm pour la plupart des ions sauf exception (pour le sodium : 10 ppm max). L'acide nitrique a été utilisé comme agent minéralisant (4% en volume). Entre chaque analyse d'échantillon une routine de rinçage est appliquée :

- 5 secondes de rinçage à l'eau déminéralisée
- 10 secondes d'acide nitrique (5%)
- 5 secondes de rinçage à l'eau déminéralisée

¹⁴ Electrode d'un tube électronique ou d'un photomultiplicateur, dont le rôle essentiel est de fournir une émission secondaire

- 10 secondes d'acide nitrique (5%)
- 20 secondes d'une matrice identique à l'échantillon



Figure II.14 : Spectromètre 7900 ICP-MS (AGILENT)

L'ICP-MS permet la détection de traces (voir d'ultra-traces) en solution de différents éléments dont les métaux lourds. Ces métaux lourds ont été utilisés en test d'adsorption (Cf. chapitre IV) dans les matériaux de valorisation synthétisés. Ils ont été analysés quantitativement afin de tracer les différents isothermes d'adsorption.

II.2.4. Spectrométrie de fluorescence X

Principe :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet de réaliser une analyse élémentaire et globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques présents dans un échantillon [106]

Pour ce faire, l'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. En fluorescence X, les sources de rayonnements X habituellement utilisées sont des tubes à rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constitutifs de l'échantillon vont passer de l'état fondamental à l'état excité. Cet état étant instable, les atomes vont revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie sous forme de photons X ; c'est le phénomène de fluorescence. Chaque atome, possédant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde spécifiques aux transitions électroniques à l'origine du phénomène. L'analyse de ce rayonnement permet ainsi de connaître la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon mais aussi leur concentration massique (au pourcentage près selon les ions).

Appareillage et intérêt de la fluorescence X dans notre étude :

Les mesures ont été réalisées sur un Epsilon 3x (panalytical) de la plateforme ANAMAT (Figure II.15). Cette appareil permet la détection des atomes du tableau périodique, du sodium jusqu'à l'uranium avec une limite de détection au ppm. Les porte-échantillons permettent de travailler soit avec des solides de tous types soit avec des liquides. Dans les deux cas, les phases à analyser sont placées dans une cuve dont le fond est fermé par une membrane en polypropylène d'épaisseur 6 μ m. La mesure tiendra compte de l'absorption des rayons X par cette membrane. L'Epsilon 3x fonctionne avec une tension maximale de 30 kV pour 1 mA, sous atmosphère d'hélium si nécessaire (pour les éléments légers). Il possède plusieurs filtres (Cu 300 μ m, Cu 500 μ m, Al 50 μ m, Al 200 μ m, Ti 7 μ m, Ag 100 μ m) permettant une analyse sur tout le spectre. Il est équipé d'un détecteur WDXRF (Wavelength dispersive X-ray fluorescence) semi-conducteur (Si) refroidi par un dispositif thermoélectrique à effet Peltier à double étage.

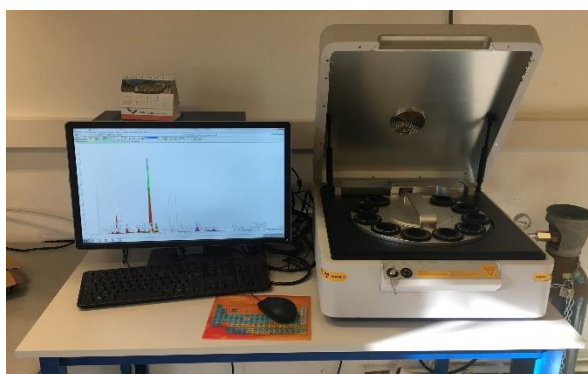


Figure II.15 : Spectromètre Epsilon 3 (panalytical) du plateau ANAMAT

La fluorescence X permet une analyse rapide et précise (selon les atomes) des phases solides et liquides. Cette technique sera utilisée pour caractériser les déchets avant et après traitement (Cf. Chapitre III).

II.3 DIFFRACTION DES RAYONS X

Principe :

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer les paramètres de maille d'un cristal ainsi que les positions atomiques avec une grande précision. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Chaque atome soumis à des rayons X va alors devenir le centre d'une onde diffusée qui va venir interférer avec les ondes émises par les autres atomes voisins. L'interaction est élastique sans modification de l'énergie incidente. L'arrangement périodique des atomes d'un matériau cristallin est à l'origine d'interférences constructives et destructives entre les différentes ondes diffusées par les atomes. Ainsi, une onde constructive est générée lorsque deux plans réticulaires séparés par la distance d sont en condition de diffraction : c'est la loi de Bragg (voir figure ci-dessous).

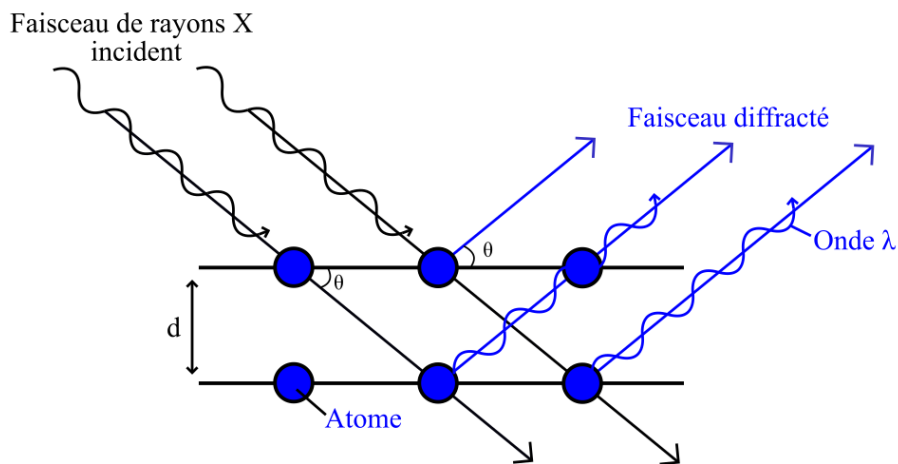


Figure II.16 : Représentation schématique de la loi de Bragg

Cette loi donne la relation entre les distances inter-réticulaires d_{hkl} et l'angle θ de diffraction

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.11})$$

Avec λ la longueur d'onde des rayons X incidents et h, k et l les indices de Miller des plans qui diffractent. Le facteur de structure $F(hkl)$ définit l'intensité diffractée par le plan $(h k l)$, c'est une grandeur dépendant à la fois du facteur de diffusion des rayons X des atomes f_i , d'un terme de phase α_j qui est fonction de la position des atomes (dont les coordonnées s'écrivent sous la forme : x_j, y_j, z_j) et du facteur de Debye-Waller DW_j .

$$F(hkl) = \sum_j^{maille} f_j \exp\{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\} \cdot DW_j \quad (\text{II.12})$$

Le facteur de Debye-Waller permet de corriger le terme de phase en rajoutant le phénomène de vibration des atomes autour de leur position moyenne. Ce facteur prend donc en compte les contributions du désordre statique et de l'agitation thermique.

$$DW_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{II.13})$$

Avec B_j le facteur de déplacement isotrope de l'atome j (facteur d'agitation thermique). En diffraction sur poudre et dans une géométrie θ - θ , le tube émettant les rayons X ainsi que le détecteur vont parcourir chacun un angle θ tandis que l'échantillon reste immobile dans le plan de diffraction. L'expérience consiste donc à enregistrer l'intensité diffractée en faisant varier l'angle 2θ du détecteur par rapport au faisceau incident du rayon X (Figure II.17).

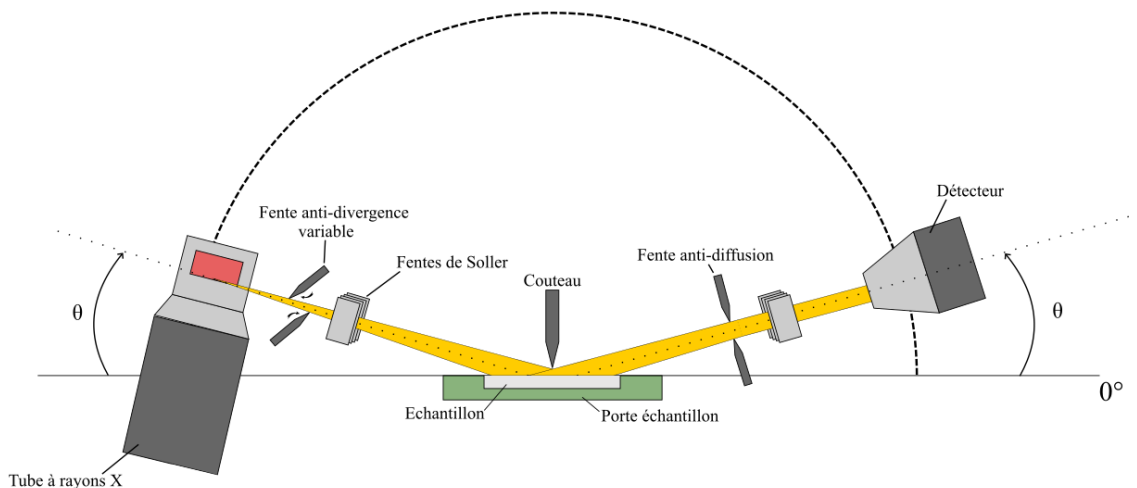


Figure II.17 : Diffractomètre en configuration Bragg Brentano

Affinement par la méthode Rietveld :

La méthode Rietveld permet d'ajuster un diffractogramme par un modèle structural de base considérant le diagramme expérimental dans son intégralité, contrairement à la méthode Le Bail qui ne considère que les pics de Bragg. L'optimisation du modèle prend en compte plusieurs paramètres et facteurs affectant la mesure du diffractogramme et donc la structure cristalline. L'affinement d'une structure consiste à minimiser la valeur résiduelle :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.14})$$

Avec $w_i = 1/y_i$, y_i l'intensité observée au point i , y_{ci} l'intensité calculée pour le point i .

Un diffractogramme sur poudre peut être considéré comme un ensemble de profils (raies) d'intensités individuelles possédant, pour chacune d'entre elles un maximum, une position, une largeur, une forme, une surface proportionnelle à l'intensité de Bragg I_K où K représente les indices de Miller h, k et l . I_K est proportionnel au carré du module du facteur de structure $|F_K|^2$. Les intensités y_{ci} calculées se composent des contributions des valeurs de $|F_K|^2$ du modèle de structure et s'obtiennent par la sommation des contributions des réflexions voisines (dans un domaine à spécifier) auquel s'ajoute la contribution du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{ci} \quad (\text{II.15})$$

Avec s le facteur d'échelle, K les indices de Miller, L_K les facteurs de Lorentz (polarisation et multiplicité), Φ une fonction du profil, P_K l'orientation préférentielle, A le facteur d'absorption, F_K le facteur de structure pour la réflexion de Bragg K et y_{ci} le bruit de fond au point i . Le facteur d'absorption va dépendre de la géométrie de l'instrument et il sera constant lorsque le vecteur de diffraction restera normal au plan de l'échantillon.

La minimisation de l'expression (II.14) en utilisant l'expression (II.15) se fait par la méthode des moindres carrés.

Différents critères d'ajustement sont utilisés pour la méthode Rietveld. Ils permettent d'indiquer si l'affinement se fait de manière satisfaisante et si l'affinement peut être considéré comme terminé ou proche de l'être.

$$\text{R-facteur de structure:} \quad R_F = \frac{\sum |(I_K(\text{obs}'))^{1/2} - (I_K(\text{calc}))^{1/2}|}{\sum (I_K(\text{obs}'))^{1/2}} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{R-Bragg:} \quad R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}') - I_K(\text{calc})|}{\sum (I_K(\text{obs}'))} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{R-profil:} \quad R_P = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (\text{II.18})$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))^2|}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \right\} \quad (\text{II.19})$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad (\text{II.20})$$

$$S^2 = \chi^2 \quad (\text{II.21})$$

$$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_{0i}]^{1/2} + C \quad (\text{II.22})$$

Dans les expressions R_F et R_B 'obs' indiquent l'intensité I observée. Elle est obtenue suite à la décomposition du pic composé de plusieurs contributions. N et P représentent le nombre d'observations et le nombre de paramètres affinés. La valeur de R_{wp} est la plus significative puisqu'elle contient au numérateur le résidu qui est minimalisé.

Appareillage et intérêt de la diffraction des rayons X dans notre étude :

Les différentes analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide de trois appareils différents : un diffractomètre de type BRUCKER D2 phaser (Plateforme ANAMAT, IUT-Nîmes) et un diffractomètre PanAlytical X'pert pro II (PAC Balard) utilisés pour réaliser les reconnaissances de phases et un D8 Discover Bruker (PAC Balard) pour réaliser les affinements structuraux de type Rietveld. Dans le cas de l'analyse des fibres d'amiantes pures, celles-ci ont été dans un premier temps humidifiées avec de l'eau distillée puis placées dans le porte échantillon. Le surplus d'eau a été ensuite retiré à l'aide d'un papier absorbant. Pour finir une lame de verre a été maintenue pendant plusieurs minutes sur les fibres afin d'obtenir un plan de diffraction convenable.

Diffractomètre BRUCKER D2 Phaser (Figure II.18) :

Cet équipement fonctionne sous une tension de tube de 30kV pour une puissance max de 300W en condition Bragg-Brentano ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) en 2θ avec une anticathode de Cuivre comme source de rayons X. L'appareil émet les longueurs d'ondes suivantes : pour $K\alpha_1 = 1,5406\text{Å}$ et pour $K\alpha_2 = 1,5443\text{Å}$, la radiation $K\beta$ du Cuivre est absorbée par un filtre en Nickel.

Il a été utilisé dans le cadre de la recherche de phases cristallines au sein des différents échantillons. L'identification des différentes phases a été réalisée à l'aide du logiciel X'pert HighScore.

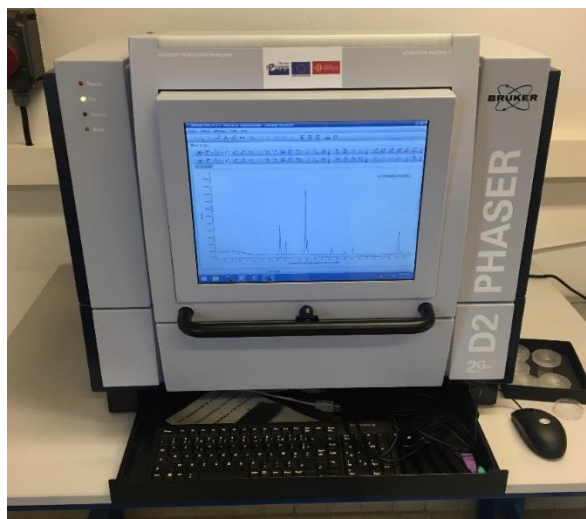


Figure II.18 : Diffractomètre D2 phaser (BRUCKER) du plateau ANAMAT

Diffractomètre PanAlytical X'pert pro II :

En condition Bragg-Brentano ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) cet appareil utilise une anticathode de Cuivre comme source de rayons X. L'appareil émet les longueurs d'ondes suivantes : pour $K\alpha_1 = 1,5406\text{\AA}$ et pour $K\alpha_2 = 1,5443\text{\AA}$, la radiation $K\beta$ du Cuivre est absorbée par un filtre en Nickel. Il est équipé de fentes de Soller 0,02 et de fentes de divergence et d'anti-diffusion d'ouverture $1/8^\circ$ et $1/4^\circ$ pour délimiter le faisceau de rayons X. Un détecteur bidimensionnel de type X'celerator est employé pour capter le signal diffracté.

Diffractomètre D8 Discover (Bruker) :

Le D8 Discover est un diffractomètre de poudres haute résolution pour analyses structurales. C'est un diffractomètre Theta-Theta équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre, d'un monochromateur primaire dédié à la longueur d'onde Cu-Kalpha1, d'un spinner surmonté d'un couteau anti-diffusion motorisé, et d'un détecteur rapide 1D présentant une discrimination en énergie très performante. Lors de nos mesures, le tube à rayons X était alimenté sous 40 kV x 40 mA. Nous avons utilisé les fentes de Soller les plus fines (respectivement $1,6^\circ$ et $1,5^\circ$) afin d'optimiser les profils de raies, et programmé la rotation de l'échantillon à 15 tours par minute. La hauteur du couteau anti-diffusion a été automatiquement modulée en fonction de l'angle 2θ afin d'optimiser la ligne de base. Les enregistrements ont été réalisés entre 7 et $120^\circ 2\theta$ à pas de $0,025^\circ 2\theta$ en environ 26 h.

Cet appareil a permis d'affiner les données structurales, grâce à la méthode Rietveld [107] et à la suite de logiciel Fullprof, des diffractogrammes obtenus. Afin d'obtenir un diffractogramme précis, les échantillons (sous forme de poudre) ont été tamisés à l'aide d'un tamis 20 μm .

La diffraction des rayons X a été utilisée car les amiantes (serpentine et amphiboles) sont des matériaux cristallins, cette technique permet de les identifier avec une grande précision. L'analyse en diffraction des déchets va donc nous renseigner sur la présence ou non d'amiante dans les déchets. La Figure II.19 qui montre le diffractogramme du chrysotile avec ses pics caractéristiques à $12,03^\circ$ et $24,30^\circ$, sert de référence pour confirmer sa présence par exemple.

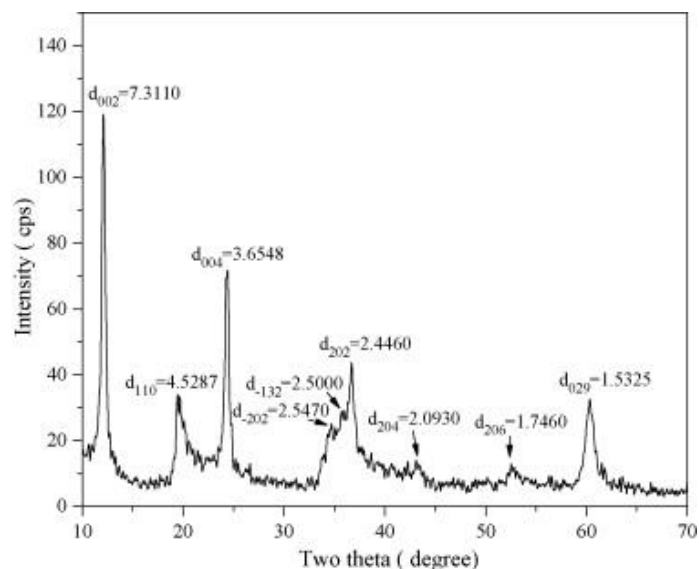


Figure II.19 : Diffractogramme de chrysotile pur par Anbalagan et al. [104]

II.5 LES MICROSCOPIES

Dans le domaine de la microscopie électronique, il existe deux types principaux de techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). Dans les deux cas, un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon pour le sonder, mais les deux techniques diffèrent quant à l'information donnée par le microscope.

II.5.1 La microscopie électronique à balayage MEB

Interaction électrons-matière :

Pour pouvoir sonder des éléments de très petites tailles (en dessous de 400 nm) la microscopie électronique est l'une des techniques les plus utilisées de nos jours. Elle consiste à soumettre un échantillon à un faisceau d'électrons et ensuite à analyser les réémissions de cette interaction entre la matière et les électrons incidents (Figure II.20). Lorsqu'un électron interagit avec de la matière, d'autres types de rayonnements sont générés :

- Les électrons rétrodiffusés qui ont réagi de manière quasi élastique avec les noyaux des atomes (de l'échantillon), ils sont sensibles à la taille du noyau et donnent, en conséquence, une information sur le numéro atomique des éléments sondés.
- Les électrons secondaires qui ont interagi avec les électrons des atomes de la matière leur cédant de l'énergie en éjectant un électron de la couche supérieure, donnent la topologie de l'échantillon.
- La production d'un électron Auger et l'émission de rayons X (provenant de la désexcitation d'un électron d'une couche supérieure).

Dans notre cas, seuls les rayons X réémis seront exploités ; ils vont nous donner des informations importantes sur la nature chimique des éléments composant la matière.

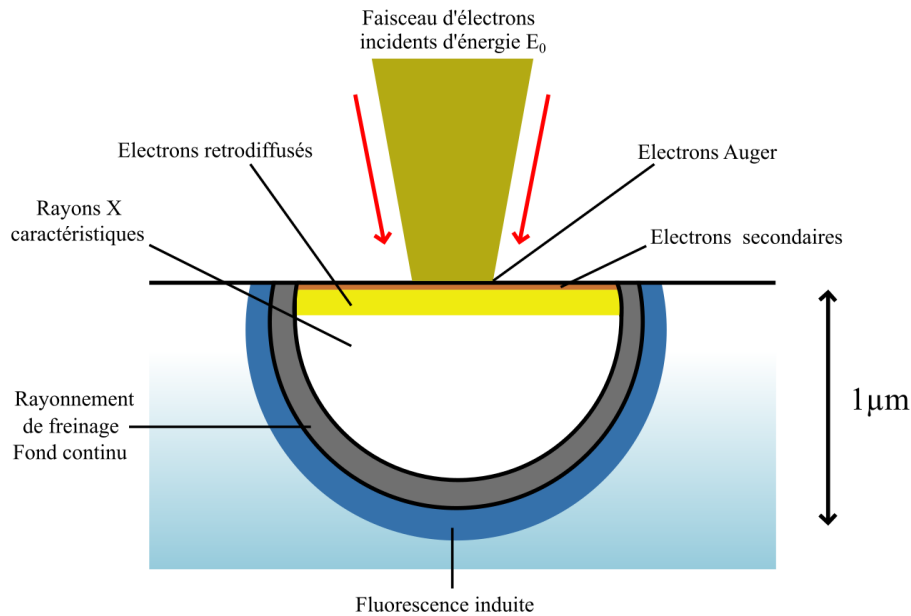


Figure II.20 : Produits de l'interaction électron-matière

Ces rayons X peuvent être analysés par dispersion d'énergie (EDS) ou par dispersion de longueur d'onde (WDS). Il faut préciser que les atomes trop petits comme l'Hydrogène, l'Hélium ou le Lithium possèdent des énergies trop faibles (pour le Lithium) ou inexistantes (pour l'Hydrogène et l'Hélium) et ne pourront par conséquent pas être détectés par ces techniques.

Principe du MEB-EDS :

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser des objets dont la taille peut descendre à quelques dizaines de nanomètres. Comme vu précédemment, un faisceau d'électrons généré par une anode vient balayer la surface de l'échantillon à analyser. Un détecteur placé au-dessus de l'échantillon analyse les électrons secondaires et rétrodiffusés pour reconstituer l'image de l'échantillon pixel par pixel. L'image reconstituée par les électrons secondaires, permet de mettre en évidence la topologie de l'échantillon, tandis que l'image reconstituée par les électrons rétrodiffusés, permet de mettre en valeur les inhomogénéités chimiques. En effet, les zones dites « claires » vont correspondre aux éléments possédant un numéro atomique élevé et inversement. En plus de l'imagerie, il est possible d'identifier et de doser les différents composants chimiques de l'échantillon. Pour cela on utilise le système d'analyse des rayons X avec l'EDS. Le détecteur va quantifier la présence des éléments chimiques en comparant le spectre d'énergie obtenu avec les spectres d'émission X de chaque élément. Aucune séparation d'énergie n'étant effectuée sur le spectre brut, l'analyse de certains

résultats doit être réalisée avec prudence du fait que certains atomes génèrent des raies d'émission proches.

Appareillage :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental analytique de type FEI Quanta FEG 200 (PAC Balard). Ce microscope possède une résolution de 2,5nm pour une tension d'accélération électronique de 30kV et fournit des images d'une résolution de 4096 X 3536 pixels. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon tournant motorisé. Dans un premier temps, la chambre d'analyse est dépressurisée sous un vide faible (entre 10 et 130 Pa). Les échantillons ont été préparés en boîte à gants ; les déchets ont été déposés sur un scotch en carbone.

Grâce à la résolution du MEB, les micrographies obtenues vont permettre une première identification visuelle des fibres d'amiante présentes dans les déchets. L'analyse EDS permettra de déterminer la composition des fibres (et du déchet). On pourra alors établir des hypothèses sur la nature des fibres observées.



Figure II.21 : MEB-EDS et son poste de contrôle

II.5.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Principe du MET :

De la même manière que le MEB la microscopie électronique à transmission va utiliser un faisceau d'électrons primaires. Cependant la manière dont le MET reçoit l'information diffère

de celle du MEB. Le microscope électronique à transmission va visualiser les électrons qui parviennent à traverser l'échantillon (transmission). Pour cela l'échantillon doit être préparé (voir partie appareillage) et découpé afin que son épaisseur ne dépasse pas la centaine de nanomètres. Après avoir traversé l'échantillon les électrons viennent frapper un écran fluorescent (ou une caméra numérique) ce qui va produire une image. La figure II.22 nous montre la trajectoire simplifiée du faisceau depuis sa source jusqu'à la formation de l'image au plan image en passant par l'échantillon. Lors de ce trajet, le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux et ceux-ci sont concentrés à l'aide de lentilles magnétiques avant et après l'échantillon afin de former une image finale de l'échantillon. En sélectionnant un de ces faisceaux diffractés en particulier, on peut obtenir un contraste dit en "champ sombre" ou « dark field ». Selon l'orientation locale d'un cristal de l'échantillon (s'il est cristallin), celui-ci laisse alors passer les électrons en ligne droite. On peut donc obtenir un contraste clair, et s'il dévie les électrons on obtiendra un contraste sombre. De cette manière, il est possible de mettre en évidence les différentes aspérités d'un échantillon ainsi que les différentes orientations cristallines le cas échéant. Dans le cas d'un échantillon cristallin, on peut ainsi observer les différents grains ou dislocations du fait que les distorsions du réseau (notamment les défauts) vont induire des contrastes. Ces contrastes doivent ainsi être interprétés afin de comprendre leurs origines physiques.

En plus de l'image de l'échantillon, il est possible de s'intéresser à la diffraction des électrons. Il suffit de se placer au plan focal du faisceau (Figure II.22) pour obtenir alors la figure de diffraction comme on pourrait l'obtenir en diffraction des rayons X avec la méthode Debye-Sherrer. La figure de diffraction obtenue est analogue aux clichés de Laue (images déformées du réseau réciproque)

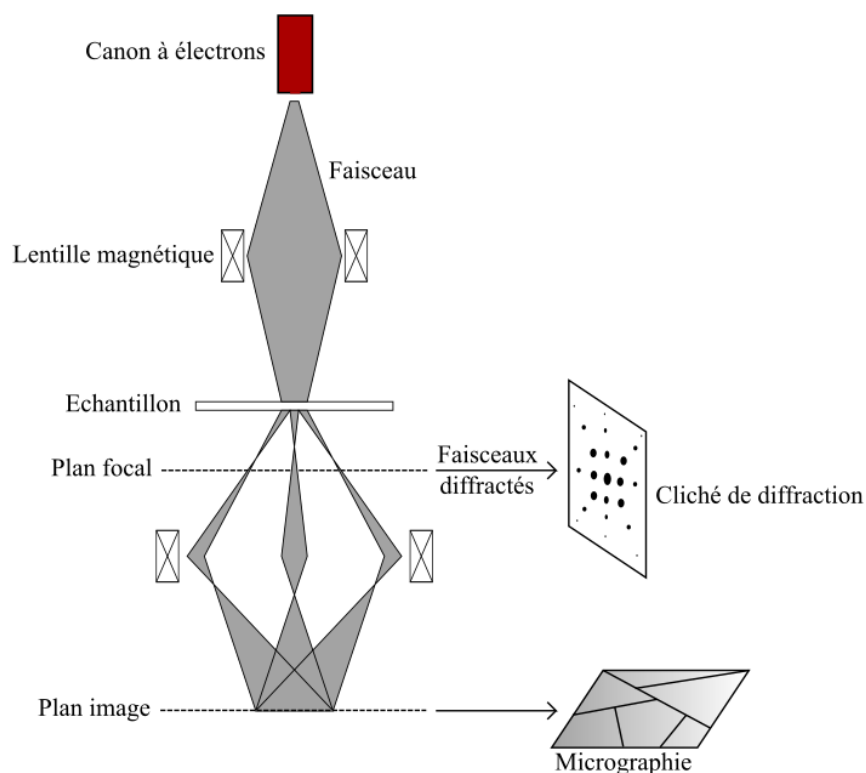


Figure II.22 : Principe du fonctionnement du microscope électronique en transmission

Appareillage et intérêt du MET :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type JEOL 2200FS (PAC Balard) fonctionnant à 200 kV pour une résolution de 0,23 nm. Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ (FEG) et d'un filtre à énergie de type Omega en colonne. Pour éviter une longue exposition au faisceau d'électrons, tous les ajustements du microscope et du faisceau ont été effectués sur une partie dite « sacrificielle » de l'échantillon, et les images ont été obtenues avec la dose minimale d'électrons. Les échantillons ont été placés dans des moules d'inclusion plats et immergés dans de la résine blanche « fraîche » de type LR que l'on a laissée polymériser lentement à 37 °C. Les échantillons inclus dans la résine ont ensuite été coupés avec un couteau diamanté (Diatome) permettant d'obtenir des coupes ultraminces (80 nm), elles-mêmes placées sur des grilles de cuivre revêtues de carbone.

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été choisie pour l'étude des tubes de silice (Cf. Chapitre IV). En effet, ces tubes étant creux, l'analyse par transmission permet de mettre en évidence cette forme spécifique. Grâce à sa haute résolution, le cliché de diffraction obtenu sur un nanotube permettra de mieux comprendre sa structure.

II.6 MESURES D'ADSORPTION-DESORPTION

Principe :

La mesure de surfaces spécifiques se base sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz (adsorbé) à la surface de l'échantillon à 77,3 K (température de l'azote liquide).

Dans notre étude, les différents matériaux analysés sont des matériaux de type mésoporeux possédant une surface spécifique élevée ($>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ainsi qu'un diamètre de pores supérieur à 2 nanomètres (mésopore). Dans ce cas de figure, l'utilisation de l'azote (diazote) comme adsorbat est préconisée [108]. Pour rappel, un pore est une cavité fermée ou ouverte étant plus profonde que large. La largeur d'un pore est sa dimension la plus faible (dimension limitante). Selon la nomenclature IUPAC, il existe 4 types de pores classés selon leur taille :

- Macropores : $d_{\text{pores}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$
- Nanopores : $0,3 \text{ nm} < d_{\text{pores}} < 10 \text{ nm}$
- Micropores : $d_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$

En traçant le volume de gaz adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction du rapport de pression P/P_0 on obtient l'isotherme d'adsorption-désorption du diazote du matériau, P étant la pression mesurée dans le volume contenant l'échantillon et P_0 la pression de référence. La forme de l'isotherme obtenu va alors nous renseigner sur la nature de la porosité : micro-, méso- ou macroporeux. Les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être classés en 8 types d'après la mise à jour de la classification IUPAC comme le montre la Figure II.23 [109].

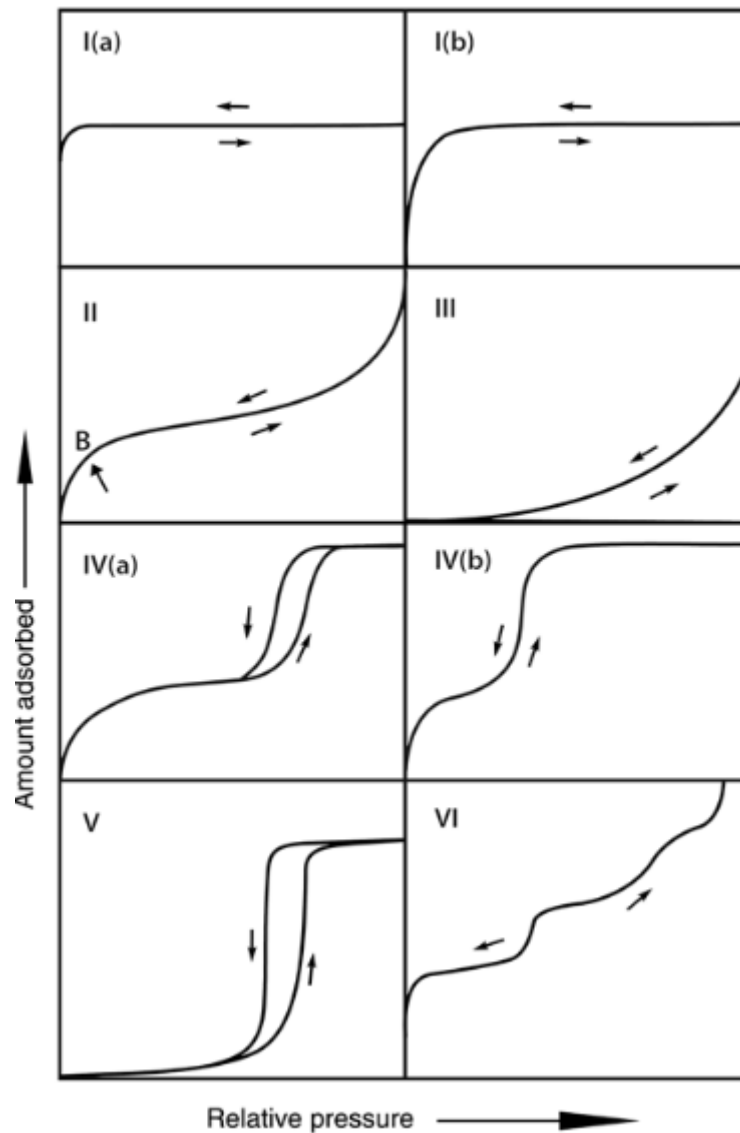


Figure II.23 : Nouvelle classification des isothermes de physisorption [109]

Selon cette classification, les matériaux mésoporeux présentent un isotherme de type IV. On remarque alors la présence d'une boucle appelée : boucle d'hystérèse. La forme de cette boucle permet ainsi d'obtenir une indication sur l'allure physique des pores. La Figure II.24 présente les six types d'hystérésis que l'on peut obtenir (notés H1, H2a, H2b, H3, H4 et H5).

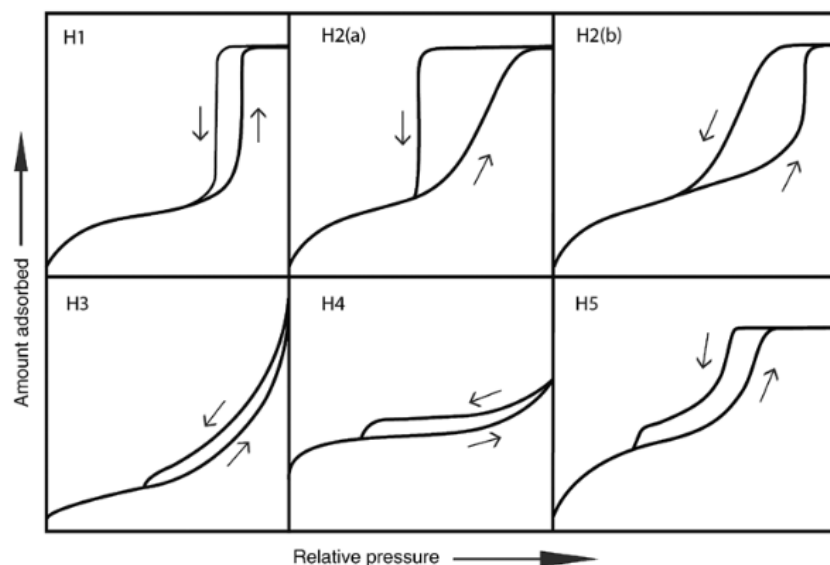


Figure II.24 : Formes hystériques des isothermes de physiorption

La boucle H1 est observée dans le cas d'absorbant ayant une distribution en taille de pores très étroites : diamètre de pores constant dans le matériau. La boucle H2 correspond à des solides poreux dont la distribution de tailles de pores et la forme ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseau jouent un rôle important (interconnexion entre les pores) : c'est le cas pour les agrégats notamment. Plus précisément, la boucle H2a peut être attribuée à un blocage (ou percolation) des pores. La boucle H2b est également associée à un blocage des pores, mais avec une distribution des largeurs de cols plus grande que pour la boucle H2a. Les boucles H3 et H4 sont obtenues pour des solides où les agrégats génèrent des pores étroits de taille non-uniforme (H3) ou uniforme (H4). Finalement la boucle de type H5 est associée à certaines structures de pores contenant des mésopores ouverts et partiellement bloqués.

Après l'acquisition de toutes ces données, il est possible d'utiliser différents modèles permettant l'obtention d'informations complémentaires.

Modèle BET (Brunauer – Emmett – Teller) :

Ce modèle, mis au point en 1938 par les trois chercheurs lui ayant donné son nom, repose sur le principe d'une adsorption multicouche localisée sur des sites de même énergie. Chacun de ces sites n'admet qu'une seule molécule adsorbée. Au-delà de la première couche, les interactions latérales entre les molécules adsorbées (d'azote dans notre cas) ne sont pas considérées. De plus, les interactions entre le solide et la phase adsorbée sont négligées.

L'énergie d'adsorption est alors égale à la chaleur de liquéfaction de l'azote. Un équilibre permanent entre les molécules qui s'adsorbent et se désorbent est alors mis en place.

Cette méthode est utilisée comme méthode de référence dans le cas des solides poreux présentant des isothermes du type II et IV, car elle permet d'obtenir rapidement une valeur de la surface spécifique. Dans le cas des isothermes de type III, V et VI, les valeurs obtenues avec cette méthode sont souvent faussées par les interactions gaz-solides faibles. Il en est de même pour l'isotherme de type I car la taille des pores étant proche de celle de l'adsorbat, l'adsorption est alors régie par la condensation capillaire.

Grâce à une transformée linéaire de l'isotherme, la méthode BET permet d'établir une équation des phénomènes d'adsorption pour le domaine de pressions relatives compris entre 0.05 et 0.35. Le nombre de molécules adsorbées N_m et la surface spécifique S_{BET} sont alors obtenus à partir des équations suivantes :

$$\frac{P}{V\left(\frac{P}{P_0}-1\right)} = \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{II.23})$$

$$N_m = V_m * \frac{N_a}{22,4.10^3} \quad (\text{II.24})$$

$$S_{BET} = N_m * \sigma \quad (\text{II.25})$$

Avec V_m le volume de la monocouche, V le volume de gaz adsorbée, N_a le nombre d'Avogadro, σ la surface d'une molécule de diazote (0.162 nm^2) et C la constante relative aux interactions d'adsorption qui permet d'évaluer la force des interactions entre l'azote et la surface de l'échantillon. Il est relié aux énergies d'adsorption et de condensation de l'adsorbat :

$$C = \exp\left(\frac{E_{ads}-E_{cond}}{RT}\right) \quad (\text{II.26})$$

Avec : Energie d'adsorption $E_{ads} \gg$ Energie de condensation E_{cond} .

Modèle BJH (Barett – Joyner – Halenda) :

Ce modèle mis au point en 1951 permet de déterminer la répartition du volume poreux en fonction de la taille des mésopores à l'aide des isothermes. Adapté aux pores ayant une taille supérieure à 3 nm, ce modèle se base sur l'équation de Kelvin qui détermine la pression de

vapeur saturante en fonction de la courbure et l'interface liquide/vapeur et qui repose sur deux hypothèses :

- Une géométrie de pore cylindrique
- Une quantité d'adsorbat en équilibre avec la phase gazeuse régie par deux mécanismes : la physisorption à la paroi du pore et la condensation capillaire

Quand les pressions d'équilibre de l'adsorbat approchent de la saturation, les pores sont complètement remplis. La densité de l'adsorbat étant connue, le volume occupé par celui-ci peut être calculé et par conséquent, on en déduit le volume poreux total de l'échantillon. Lors de la désorption, l'équation de Kelvin permet de déterminer (d'après le volume de gaz) la taille des pores remplis par l'adsorbat.

Appareillage et intérêt des mesures d'adsorption-désorption :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un BET équipé d'un analyseur de type Tristar (Micrometrics) de la PAC Balard. Les échantillons ont été dégazés sous vide à 110°C pendant 12 heures minimum puis pesés. Ce dégazage sert à évacuer les éventuelles molécules d'eau et de dioxyde de carbone présents dans la structure poreuse de l'échantillon. Durant l'analyse le porte-échantillon est immergé dans de l'azote liquide. L'analyse est alors réalisée durant 8 heures avec injection d'azote comme adsorbat.

Certains des matériaux synthétisés dans cette étude ont été caractérisés par des mesures BET car ils présentaient une certaine porosité. Les mesures en adsorption désorption ont permis de déterminer leurs surfaces spécifiques ainsi que d'autres caractéristiques (tailles de pores, etc.). Des résultats comparables à la silice industrielle (Si-MCM-41) ont été obtenus (Figure II.25).

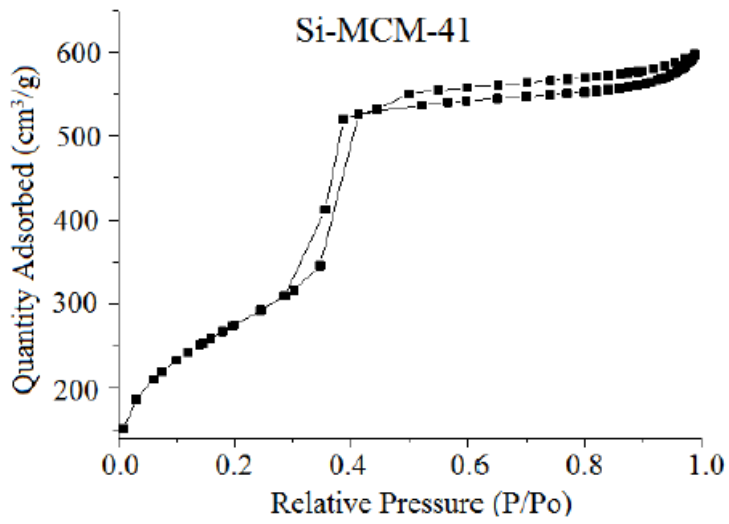
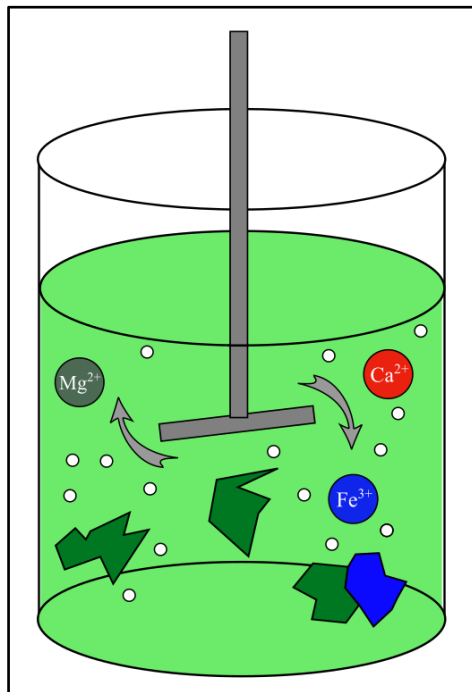


Figure II.25 : Isotherme d'adsorption-désorption (N₂) d'une silice mésoporeuse industrielle [110]

CHAPITRE III

Identification et Destruction Chimique des Déchets Amiantés



III.1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente les différentes étapes qui permettent de traiter les déchets amiantés. Dans un premier temps, les différents types d'amiante pure seront caractérisés afin de définir les meilleures techniques de caractérisation à mettre en œuvre pour identifier clairement les différentes amiantes. Ces techniques seront ensuite utilisées pour les déchets industriels afin d'identifier les amiantes incorporées dans les matériaux. Les déchets seront entièrement caractérisés afin d'obtenir des informations sur la composition des déchets que ce soit sur la partie cimentaire ou sur la partie fibreuse. Cette première partie de caractérisation est primordiale, car elle permet de proposer des méthodes de destruction efficaces en fonction de la composition des déchets. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude des méthodes de destruction basées sur des traitements chimiques. Deux types de traitements ont été mis en place : un traitement en milieu acide pour les déchets contenant de l'amiante de type serpentine (chrysotile) et un traitement en milieu basique permettant de traiter les déchets contenant des amphiboles. Dans le cas où un déchet contiendrait les deux types, un traitement acide suivi d'un traitement basique sera appliqué au déchet. Les différentes phases obtenues post-procédé seront alors caractérisées afin d'évaluer leurs potentiels de valorisation. Pour finir un bilan final du procédé complet sera présenté.

III.2 CARACTERISATIONS DES DECHETS

III.2.1 Les amiantes pures

Trois amiantes ont été choisies pour l'étude : le chrysotile (serpentine), la crocidolite (amphibole) et l'amosite (amphibole) qui sont les amiantes les plus exploitées industriellement et commercialement.

MEB-EDS : La première caractérisation réalisée est la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X spectroscopique (EDS). Cette analyse permet d'obtenir des informations comme la morphologie générale des fibres, mais surtout d'obtenir leurs compositions. En effet, bien que les formules chimiques générales des fibres soient connues, il n'en reste pas moins que ces fibres naturelles possèdent une composition variable selon leurs origines.

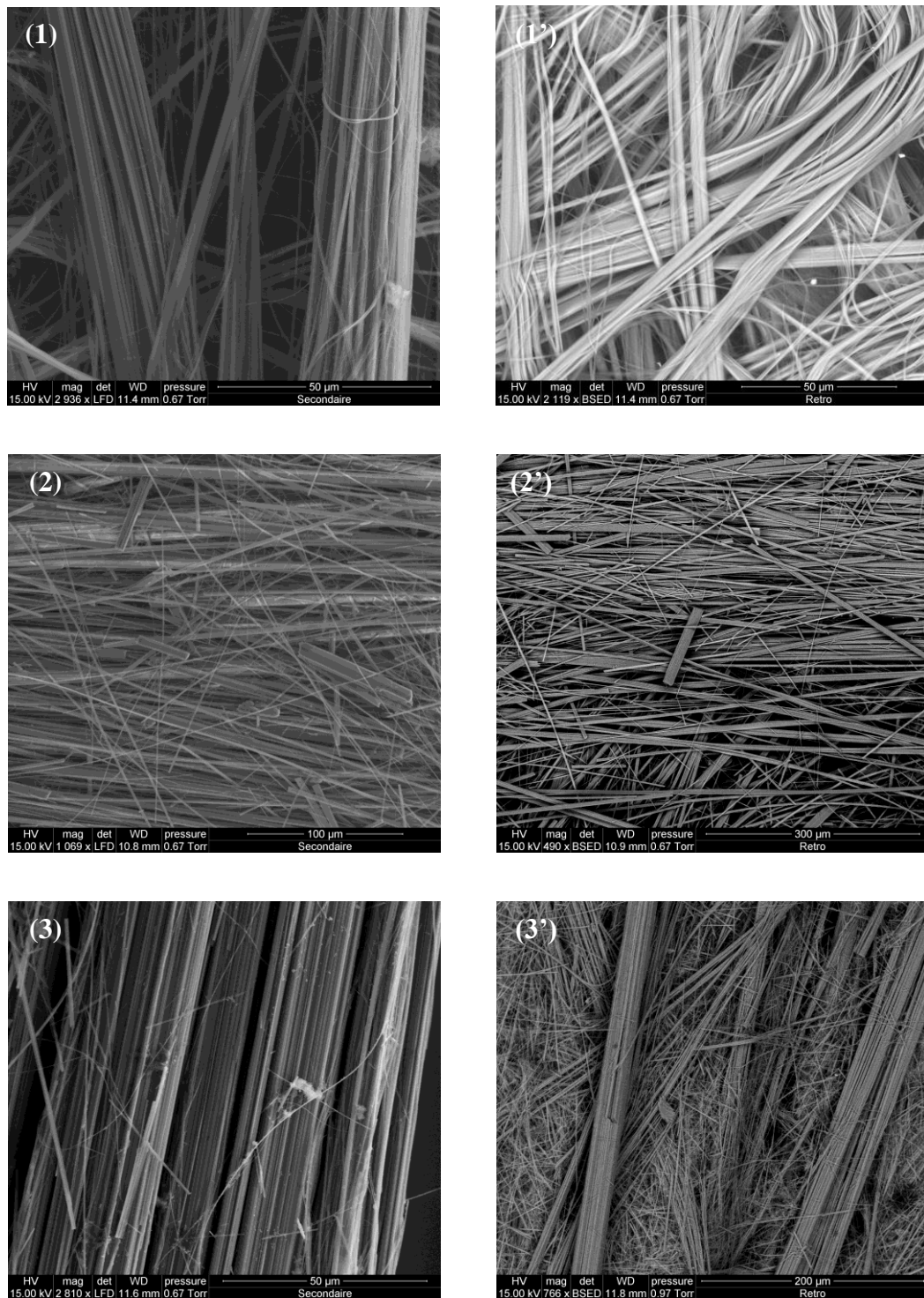


Figure III.1 : Microscopie électronique à balayage des amiantes purs

(1) - (1') Chrysotile, (2) - (2') Crocidolite et (3) - (3') Amosite

La Figure III.1 montre les images obtenues au MEB des trois types d'amiantes. En premier lieu, on remarque que les fibres de chrysotile ont un aspect plus souple que les deux amphiboles. Ceci s'explique par le fait que serpentines et amphiboles ne possèdent pas la même structure

(Cf. Chapitre I). En effet, la structure du chrysotile qui se présente sous forme d'enroulement de couches permet une grande souplesse. Afin de confirmer la composition des différentes amiantes, une analyse EDS des fibres a été réalisée (Tableau III.1). Pour chaque échantillon, cinq analyses ont été effectuées afin d'obtenir une valeur de composition moyenne ainsi que son écart-type. La composition théorique est reportée sur le tableau pour comparaison. Pour le chrysotile, la composition moyenne des fibres déterminée avec l'EDS correspond bien à la composition théorique. On notera la présence de soufre, de calcium et de fer à de très faibles pourcentages sous forme d'impuretés. L'analyse de l'échantillon de crocidolite montre la présence de 7% de magnésium qui n'apparaît pas dans la composition théorique énoncée dans le premier chapitre. Une recherche bibliographique [111] a montré que la formule générale de la crocidolite serait plutôt $[\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})_3(\text{Fe}^{3+})_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$ avec Fe(II) et Mg se partageant un même site octaédrique ce qui serait plus cohérent avec la composition de notre échantillon. De la même manière, l'amosite possède un site octaédrique commun au magnésium (x) et au fer (y) avec $x + y = 15.22\%$ en théorie. L'EDS permet de le vérifier car la somme du pourcentage de fer et magnésium atteint les 16%.

Tableau III. 1 : Analyse EDS des fibres d'amiantes pures (%molaire)

Echantillon	Composition	(%)O	(%)Mg	(%)Si	(%)S	(%)Ca	(%)Fe	(%)Na
Chrysotile	Théorique	64,29	21,42	14,29	-	-	-	-
	Expérimentale	68,6(4)	18,5(3)	12,0(3)	0,3(1)	0,3(1)	0,4(1)	-
Crocidolite	Théorique	61,54	-	20,51	-	-	12,82	5,13
	Expérimentale	60,6(5)	7,0(3)	21,0(3)	-	-	5,8(1)	5,5(1)
Amosite	Théorique	52,17	x	17,39	-	-	y	-
	Expérimentale	65,(5)	3,6(2)	18,5(3)	-	-	12,4(4)	-

Le MEB-EDS est donc une technique qui permet de réaliser une première estimation de l'origine des fibres, mais elle n'est pas suffisante. Elle devra donc être couplée à d'autres analyses dans le cadre de la détection d'amiante au sein d'un déchet.

Spectroscopie Infrarouge : Le spectre infrarouge des différentes amiantes a été obtenu à l'aide d'un objectif « ARO » (All Reflecting Objective). Cet objectif a été utilisé car il permet d'identifier les différents modes vibrationnels correspondant à la structure des fibres. Il a été retenu pour notre étude car il a montré son efficacité pour tous les types d'amiantes ainsi que dans l'analyse des déchets. En effet, cette technique est utilisée à l'heure actuelle comme

méthode d'identification des déchets dans les matériaux de construction avec le PhazIR (Cf. Chapitre I). Selon L'INRS, une étude réalisée par un laboratoire spécialisé a montré que cet appareil à lecture directe permet une analyse fiable lorsque les déchets comportent de l'amiante. Les conclusions de cette étude montrent, cependant, que l'utilisation exclusive de cet appareil n'est pas conseillée mais ce dernier reste très efficace dans le cadre d'une étude préalable des déchets contenant de l'amiante.

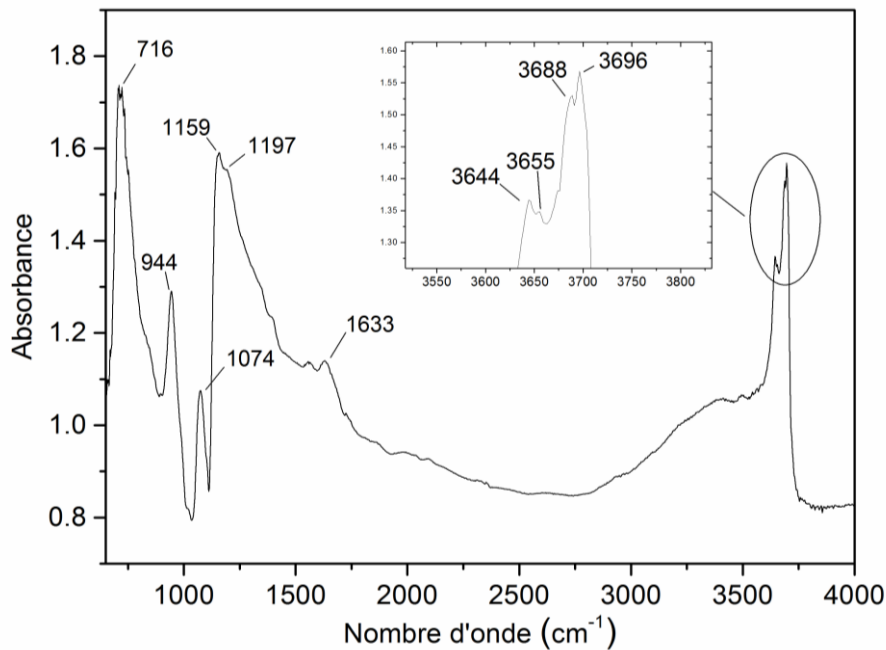


Figure III.2 : Spectre infrarouge (ARO) du chrysotile pur

Le spectre complet du chrysotile pur (Figure III.2) se décompose en plusieurs parties. La première dans la région $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ où l'on retrouve deux doubles bandes à 3650 cm^{-1} (d'intensité moyenne) et 3692 cm^{-1} (très intense). Elles sont attribuées à l'étirement de la liaison Mg-OH [112, 113] et du fait de la présence de deux sites cristallographiques distincts des groupes OH dans le chrysotile [114], on obtient deux pics dans cette région. Les différents pics dans la région $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondent, quant à eux, aux vibrations des tétraèdres SiO_4 [104] avec l'étirement des liaisons Si-O-Si. Ces pics seront plus précisément attribués dans le chapitre suivant. De plus, il faut noter la présence d'un pic à 1633 cm^{-1} ainsi que celle de la bande avant 3500 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation et de flexion des molécules d'eau absorbées par les nanotubes de chrysotile [115, 116]. Il sera alors intéressant de vérifier la présence de ces pics après les différents traitements présentés dans la partie 3 de ce chapitre.

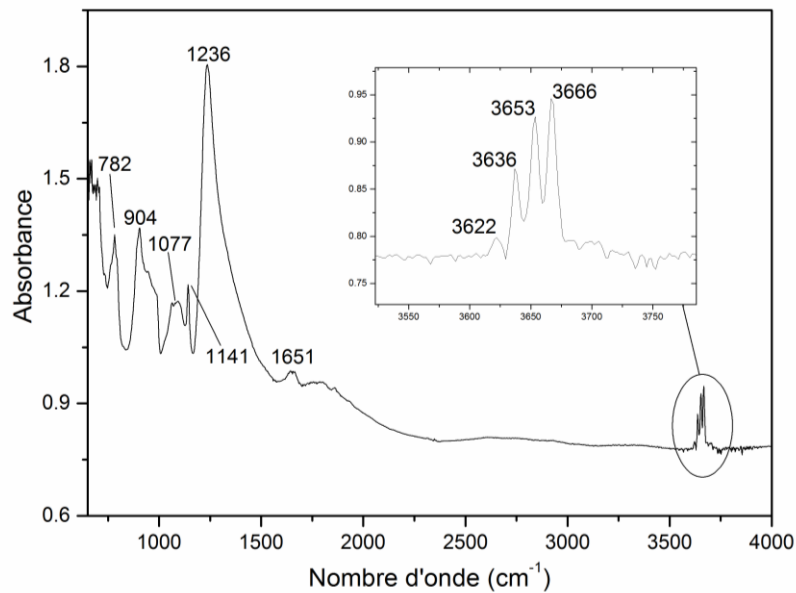


Figure III.3 : Spectre infrarouge (ARO) de la crocidolite

De la même manière, le spectre infrarouge de la crocidolite (Figure III.3) comprend plusieurs parties. La première se situe entre 3600 et 3800 cm^{-1} et présente 4 pics assignés à l'étirement de la liaison M-OH (M : Mg, Fe ou Na) [113]. Dans la deuxième partie du spectre (700-1200 cm^{-1}), les pics sont attribués aux vibrations relatives aux tétraèdres de silice.

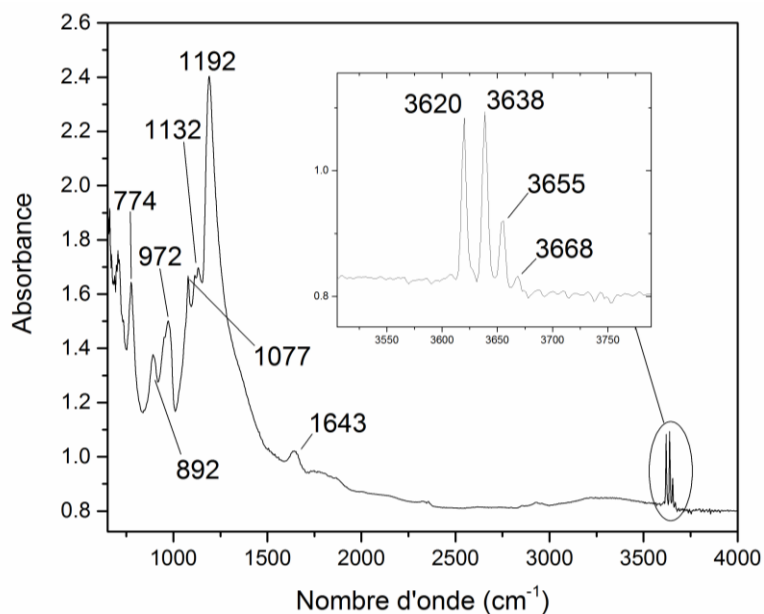


Figure III.4 : Spectre infrarouge de l'amosite

Comme on peut le voir sur la Figure III.4, la région 3600-3800 cm^{-1} du spectre de l'amosite est très similaire à celle de la crocidolite. On retrouve les 4 pics assignés à l'étirement de la liaison

M'-OH (M' = Fe et Mg). La similarité de ces deux profils posera donc un problème dans l'identification des fibres d'un déchet si ces fibres sont supposées de type amphibole. La deuxième partie du spectre de l'amosite (700-1200 cm^{-1}) correspond également aux vibrations des tétraèdres SiO_4 .

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence la présence de pics spécifiques des différentes amiantes dans la région 3600-3800 cm^{-1} : cette technique permet de différencier le chrysotile des amphiboles. Cependant, la différenciation entre l'amosite et le crocidolite ne semble pas être possible dans cette plage en nombres d'onde.

Diffraction des Rayons X : La Figure III.5 montre les différents diffractogrammes obtenus pour les trois types d'amiante. Afin de déterminer et de confirmer les phases présentes, une comparaison avec la banque de données de l'ICDD (The International Centre for Diffraction Data) a été utilisée (Tableau III.2).

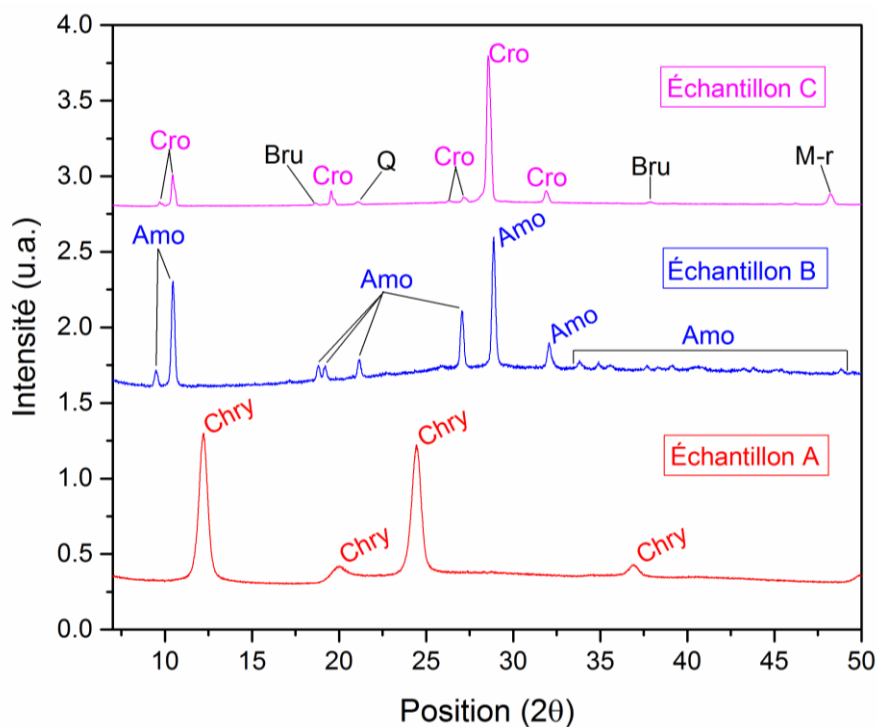


Figure III.5 : Analyse par diffraction des rayons X des amiantes supposées pures : Chrysotile (A), Amosite (B) et Crocidolite (C)

Le diffractogramme de l'échantillon A de chrysotile ne semble pas présenter d'impuretés. Cependant, le Tableau III.2 montre qu'un décalage de pics (non-systématique) apparaît pour tous les pics indexés avec les références Clinochrysotile (ICDD 00-027-1275) et

Clinochrysotile- $2M_cJ$ (ICDD 00-010-0381). Ce décalage peut s'expliquer du fait que les fibres n'ont pas été broyées lors de l'échantillonnage, l'échantillon n'était donc pas parfaitement dans le plan de diffraction. Compte tenu de la différence importante entre les diffractogrammes, ce décalage ne perturbera pas l'indexation des pics et le chrysotile sera clairement identifié. Concernant les déchets cimentaires contenant des fibres de chrysotile, ce décalage ne va pas apparaître lors de l'indexation des pics, car la matrice cimentaire facilitera l'homogénéité de l'échantillon limitant alors le décalage des pics. L'analyse du diffractogramme de l'échantillon B de l'amosite montre que les fibres sont composées seulement d'amosite. On observe également un décalage des pics par rapport aux références grunérite (ICDD 00-017-0745) et grunérite/amosite (ICDD 00-027-1170). Pour ce qui est de l'échantillon C, la phase majoritaire identifiée est celle de la crocidolite.

Tableau III. 2 : Indexation des pics des échantillons d'amiante

Echantillon	2 θ (exp)	ICDD (PDF)	h k l	
A (Chrysotile)	12,21°	12,015°	010-0381	0 0 2
		12,032°	027-1275	
	20,01°	19,365°	010-0381	0 2 0
		19,537°	027-1275	
	24,44°	24,299°	010-0381	0 0 4
		24,299°	027-1275	
36,94°	36,557°	010-0381	2 0 2	
	36,496°	027-1275		
B (Amosite)	9,71°	9,658°	017-0745	0 2 0
		9,820°	027-1170	
	10,44°	10,612°	017-0745	1 1 0
		10,754°	027-1170	
	18,66°	19,196°	017-0745	2 0 0
		19,154°	027-1170	
	19,56°	19,494°	017-0745	0 4 0
		19,537°	027-1170	
	21,06°	21,499°	017-0745	2 2 0
		21,499°	027-1170	
	26,28°	25,727°	017-0745	1 3 1
		25,879°	027-1170	
27,16°	27,335°	017-0745	-2 4 0	
	27,421°	027-1170		
28,56°	29,160°	017-0745	3 1 0	
	29,160°	027-1170		
C (Crocidolite)	9,72°	9,787°	015-0516	0 2 0
	10,44°	10,523°	015-0516	1 1 0
		10,586°	027-1415	
	18,65°	18,626°	002-1092	0 0 1
	19,56°	19,673°	015-0516	0 4 0
		19,713°	027-1415	
	21,09°	21,191°	01-083-2470	1 0 0
	27,16°	27,241°	015-0516	-2 4 0
		27,344°	027-1415	
	28,56°	28,700°	015-0516	3 1 0
28,757°		027-1415		
31,89°	31,913°	015-0516	-3 3 0	
	32,078	027-1415		
37,87°	37,934°	002-1092	1 0 1	
48,22°	48,242°	029-1236	2 4 2	

On retrouve également un décalage des pics par rapport aux références riebeckite (ICDD 00-015-0516) et riebeckite/crocidolite (ICDD 00-027-1415). Sur ce diffractogramme, on retrouve

différentes « impuretés » : du quartz noté « Q » (ICDD 01-083-2570), de la brucite notée « Bru » (ICDD 00-002-1092) et de la magnésioriebeckite notée « M-r » (ICDD 00-029-1236) qui fait partie de la famille de la crocidolite. La présence de ces impuretés s'explique du fait que les amiantes sont des composés naturels.

L'exploitation de ces résultats montre que l'analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des phases d'amiantes. Cependant, pour que cette identification soit la plus précise possible, un échantillonnage rigoureux est nécessaire. Comme expliqué précédemment et contrairement aux amiantes purs, l'échantillonnage des déchets d'amiantes cimentaires (Partie III.2.2) ne posera aucun problème. L'identification des amiantes dans les déchets est réalisée de manière précise grâce à cette technique.

Spectrométrie RMN : Une analyse RMN ^{29}Si a également été réalisée sur le chrysotile afin de déterminer le type d'environnement du silicium. Cette analyse n'a pas pu être réalisée sur les amphiboles pour différentes raisons. La plus importante provient de la rigidité des fibres qui entraîne un déséquilibre du rotor lors de sa rotation à haute fréquence. De plus la haute teneur en fer (élément paramagnétique) dans ces composés parasite le signal.

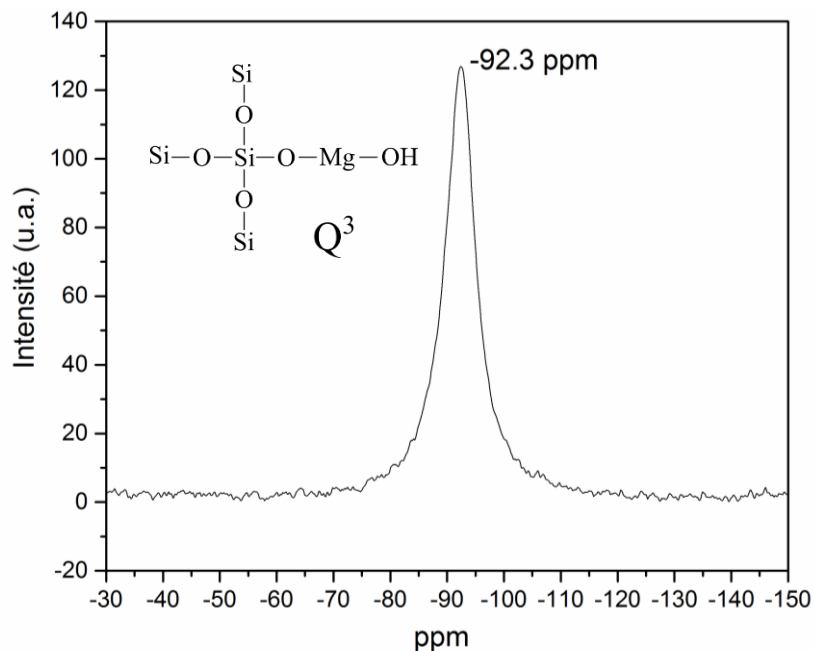


Figure III.6 : Spectre RMN ^{29}Si du chrysotile pur

La Figure III.6 montre le spectre du chrysotile avec le pic obtenu à -92,3 ppm qui est en accord avec ce que l'on trouve dans la littérature [104, 117]. Ce pic correspond à un environnement Q^3

du silicium dans le sens où un tétraèdre de silice est relié (par les oxygènes) à trois autres tétraèdres de silice. Cet environnement est compatible avec la structure du chrysotile (Cf. chapitre I) puisque trois des 4 sommets de chaque tétraèdre de SiO_4 sont reliés à d'autres tétraèdres de SiO_4 dans la couche de silice alors que le 4^{ème} sommet est relié à un octaèdre de MgO_6 de la couche de brucite. Dans la partie suivante, les spectres RMN des déchets seront comparés à celui-ci afin de déterminer si cette technique permet une identification du chrysotile au sein d'une matrice cimentaire.

III.2.2 Les déchets d'amiante-ciment/amiante-gypse

Dans cette partie, les différents déchets seront caractérisés afin de déterminer le(s) type(s) d'amiante qui les composent. Cela est maintenant rendu possible grâce aux caractérisations réalisées dans la partie précédente qui ont permis de dresser la « carte d'identité » de chaque type d'amiante pure. De plus, ces analyses vont permettre d'obtenir des informations supplémentaires (composition, morphologie, etc.) sur la partie cimentaire des déchets. Comme énoncé précédemment, l'ensemble de ces informations permettra la mise en place de procédés de traitement adaptés à chaque type de déchets selon leurs compositions, teneurs en fibres et densités relatives.

Tableau III.3 : Informations sur les déchets amiantés

Type de déchet	Nom du déchet	Teneur en fibres (%approx)	Densité
Tuile de toit	MCA Tuile	10 – 20 %	Compact
Joint d'étanchéité	MCA Joint	10 – 20 %	Compact
Flocage	MCA Flocage	70 – 90 %	Friable

Le Tableau III.3 présente les différents types de déchets qui font l'objet de cette étude. Ils ont été choisis car ils constituent un ensemble représentatif de tous les déchets en amiante ciment qui sont à traiter à l'heure actuelle. La teneur en fibre des déchets a été estimée suite à l'analyse en microscopie électronique à balayage (Figure III.7) de plusieurs échantillons pour chacun des déchets.

Comme précédemment, la première caractérisation réalisée sur les déchets est l'analyse MEB (Figure III.7). Les micrographies 1 et 1' du MCA tuile mettent en évidence la présence de fibres « souples » enchevêtrées dans une matrice cimentaire. L'analyse EDS de ces fibres montre la

présence d'une grande quantité de magnésium et de silicium avec un ratio Mg/Si de 1.26 contre 1.53 pour le chrysotile pur. On notera aussi l'absence de fer dans ces fibres. Ces observations ont tendance à montrer que ces fibres sont des fibres de type chrysotile.

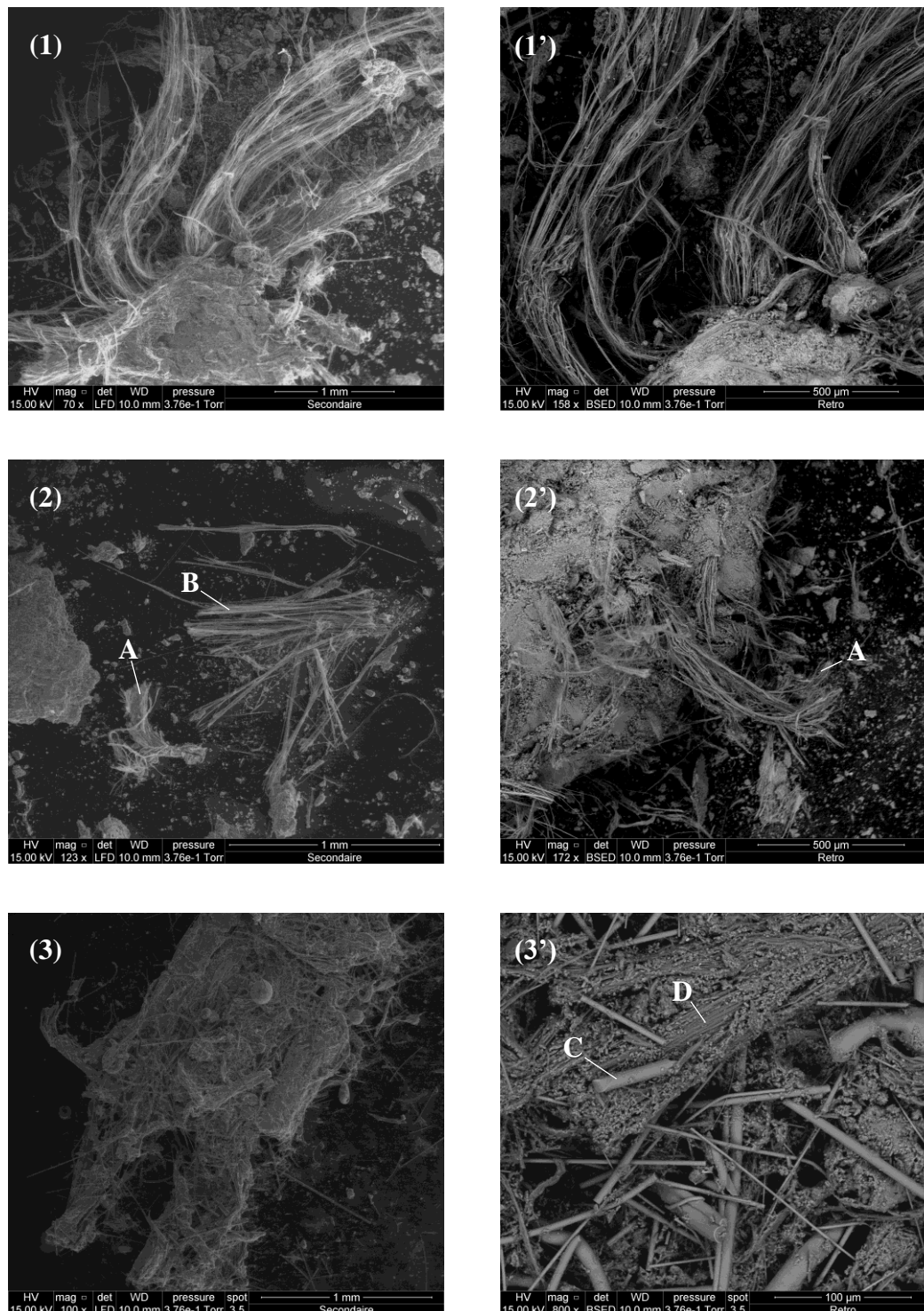


Figure III.7 : Microscopie électronique à balayage des déchets

(1) - (1') MCA Tuile, (2) - (2') MCA Joint et (3) - (3') MCA Flocage

L'analyse des micrographies 2 et 2' du MCA de type joint de tuyau laisse à penser que deux types de fibres sont présents dans ce déchet. En effet, l'image 2 montre la présence de fibres à l'aspect rigide et donc laisse supposer que ces fibres sont de type amphibole. Cette supposition est confirmée par l'analyse EDS (fibres B) qui montre la présence d'une grande quantité de fer (plus de 10%) et d'une faible quantité de magnésium avec un ratio Mg/Si de 0,18 contre 0,2 pour l'amosite et 0,33 pour la crocidolite. Cette analyse ne permettra cependant pas de déterminer le type d'amphibole présent dans ce déchet. L'image 2' montre des fibres à l'aspect souple avec un ratio Mg/Si de 1,25 donné par l'analyse EDS. Ces résultats permettent de supposer que ce déchet contient deux types de fibres : serpentine et amphiboles.

Pour le déchet de type flochage (Figure III.7 : 3 et 3'), les images viennent, dans un premier temps, confirmer la haute teneur en fibres de ce déchet. Mais l'image 3' montre la présence de fibres avec un diamètre et un aspect différents des fibres d'amiantes (fibres C). L'analyse EDS de ces fibres montre qu'elles sont composées majoritairement d'aluminium, de calcium et de silicium. Ces résultats montrent clairement que ces fibres ne font pas partie de la famille des amiantes car l'aluminium n'entre jamais dans la composition de celles-ci. Cependant, leur composition laisse plutôt supposer qu'il s'agit des laines de silicates d'alcalino-terreux ou AES (Alkaline Earth Silicates fibers). Ce type de fibres utilisé pour sa haute résistance thermique (600 – 900°C) mais aussi pour sa haute capacité ignifuge est presque toujours présente dans les déchets de flochage. L'image 3' montre aussi la présence d'un deuxième type de fibre (D) composé majoritairement de silicium et magnésium pour un ratio Mg/Si de 1,23. L'absence de sodium et de fer montre que ces fibres semblent être de type chrysotile.

Cette analyse a aussi permis de montrer les grandes différences de composition des matrices cimentaires. En effet, si l'on compare les ratios Si/Ca des matrices on obtient : 0,88 pour le MCA tuile, 1,52 pour le MCA joint et proche de 0 pour le MCA flochage. Cette différence de composition entre ces matrices se justifie par la différence des produits de départ et de leurs applications.

Tableau III.4 : Analyse EDS comparative des compositions (% atomique) des amiantes purs et des déchets

Types de déchets	Echantillons	(%)O	(%)Mg	(%)Si	(%)S	(%)Ca	(%)Fe	(%)Na	(%)Al
MCA	Fibres	62(1)	19,1(3)	15,2(8)	-	2,8(2)	0,9(1)	-	-
Tuile	Matrice	72(3)	3,7(2)	9,4(5)	0,2(1)	10,7(3)	0,8(1)	-	2,7(3)
MCA	Fibres A	66(1)	14,9(3)	11,9(7)	-	6,3(3)	0,6(1)	-	-
Joint	Fibres B	62(2)	3,1(2)	17,1(4)	-	2,8(4)	10,8(6)	3,8(1)	-
	Matrice	67(1)	1,4(2)	14,1(3)	0,4(1)	9,3(2)	1,9(4)	-	5,6(3)
MCA	Fibres C	65(1)	3,1(3)	13(1)	-	12(1)	-	-	4,9(2)
Flocage	Fibres D	66(2)	16(2)	13(1)	-	2,2(3)	0,3(1)	-	-
	Matrice	72(2)	0,5(1)	0,5(1)	12(1)	14(1)	-	-	-
Amiantes purs	Chrysotile	68,5(8)	18,4(4)	12,0(7)	0,3(2)	0,2(2)	0,3(1)	-	-
	Crocidolite	60(1)	7,1(1)	21,0(5)	-	-	6(1)	5,5(2)	-
	Amosite	65(2)	3,6(2)	18(1)	-	-	12,4(4)	-	-

L'analyse MEB-EDS permet d'obtenir la composition des déchets (fibres + matrice) et donc d'établir différentes hypothèses quant au(x) type(s) de fibres présentes dans les MCA. D'autres analyses seront réalisées afin de confirmer ces hypothèses.

La Figure III.8 montre les différents spectres infrarouges obtenus sur les trois types de MCA. L'étude de la zone allant de 3600 à 3800 cm^{-1} (Figure III.8A) a permis de déterminer le type d'amiante présent dans les déchets. Les spectres du MCA tuile et flocage présentent seulement les pics caractéristiques du chrysotile et aucun pic relatif aux amphiboles amosite ou crocidolite n'apparaît. Quant au spectre du MCA de type joint de tuyau, il contient les pics des deux types d'amphiboles : chrysotile (serpentine) et amphiboles.

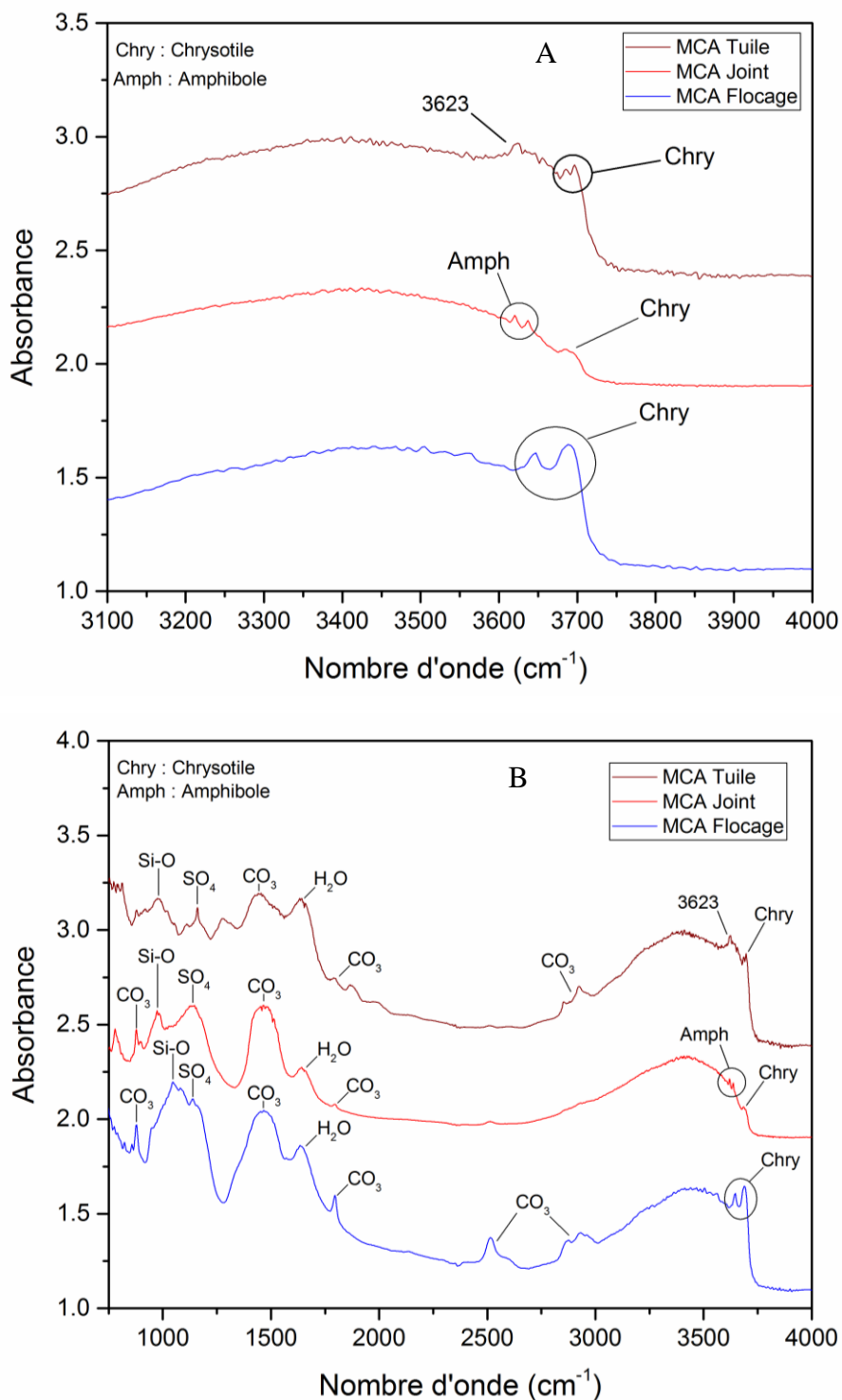


Figure III.8 : Spectres infrarouge des déchets (A) de 3100 à 4000 cm-1 (B) de 700 à 4000 cm-1

Cependant, il n'est pas possible de déterminer si ce déchet contient de l'amosite ou de la crocidolite car les bandes d'absorption de ces deux amphiboles sont très similaires. Cette technique permet donc de confirmer les différentes hypothèses émises précédemment : présence de chrysotile dans les trois déchets et présence d'amphibole dans le MCA joint. La

Figure III.8B montre les spectres complets des déchets, on y remarque la présence de carbonate et de sulfate dans les trois MCA correspondant à la composition de la matrice cimentaire des déchets [118, 119]. L'analyse des déchets a ensuite été réalisée par spectrométrie RMN du solide (^{29}Si) afin de comparer les spectres obtenus à celui du chrysotile présenté dans la première partie de ce chapitre. Le fit des deux MCA a révélé la présence de différents pics (relatifs aux différents types d'environnement du silicium) dont un pic à -92,3 ppm pour le MCA tuile et -92,6 ppm pour le MCA joint. Cette analyse permet donc de confirmer la présence de chrysotile dans les deux MCA. Les autres pics des deux déchets proviennent de la matrice cimentaire qui contient du silicium. On constate alors la grande différence entre le spectre du MCA tuile avec celui du MCA joint.

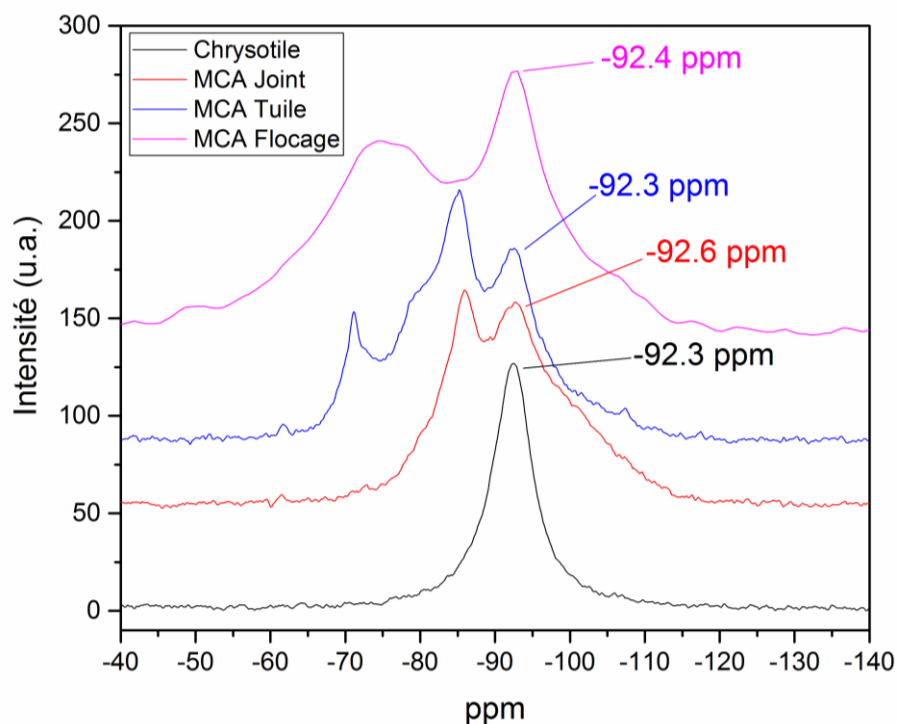


Figure III.9 : Spectres RMN ^{29}Si des déchets et du chrysotile

Enfin, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les trois MCA. Comme le montre la Figure III.10, le diffractogramme du MCA tuile présente les pics caractéristiques du chrysotile à $12,11^\circ$, $24,26^\circ$ et $33,20^\circ$ (comparaison avec les références ICDD 00-027-1275 et ICDD 00-010-0381). On retrouve également les pics du chrysotile dans les diffractogrammes des MCA joint ($12,08^\circ$, $24,26^\circ$ et $32,76^\circ$) et du flocage ($12,09^\circ$, $18,64^\circ$ et $24,36^\circ$). Cette analyse a aussi permis d'identifier le type d'amphibole présent dans le MCA joint. En effet, les pics à $10,54^\circ$ et $28,70^\circ$ correspondent aux pics de la crocidolite (ICDD 00-015-0516 et ICDD 00-027-

1415). On remarque que tous ces pics ne subissent aucun décalage si on les compare aux pics références. Ceci peut s'expliquer par le fait que le broyage des MCA (qui n'est pas possible avec les amiantes purs) permet d'obtenir un plan de diffraction correct. Dans ces conditions d'analyse, la diffraction des rayons X est la technique la plus efficace concernant l'identification des types d'amiante présents dans les différents déchets. Cette technique a également permis l'identification de certaines phases des matrices cimentaires des déchets. On retrouve alors, du carbonate de calcium (ICDD 01-081-2027) dans les trois MCA, du gypse (ICDD 01-089-1445) dans le MCA flochage ainsi que de l'ettringite (ICDD 00-009-0414) dans le MCA tuile. L'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) est un sulfate hydraté présent dans le ciment Portland. Ce composé se forme par réaction entre le régulateur de prise (gypse, hemihydrate ou anhydrite), et les aluminates de calcium. Ces cristaux ne provoquent pas de gonflement car ils cristallisent avant le durcissement du béton, dans les espaces libres du matériau. L'ettringite peut également provenir d'un phénomène de corrosion chimique (corrosion sulfatique) du béton exposé à un environnement agressif contenant des ions sulfates. Dans ce cas, l'ettringite peut générer des gonflements internes pouvant conduire à l'apparition de désordres dans les ouvrages.

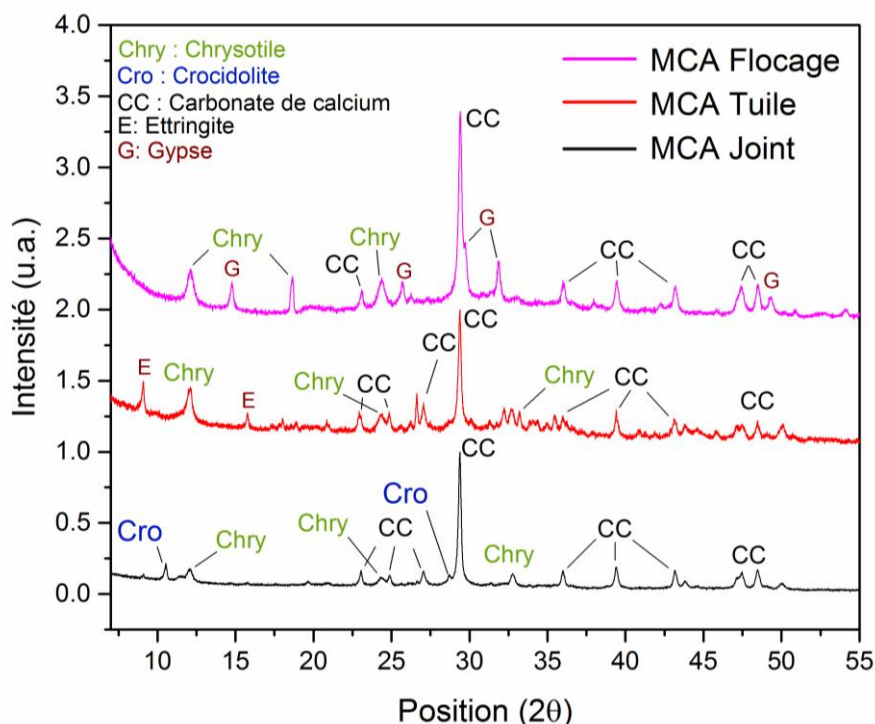


Figure III.10 : Analyse par diffraction des rayons X des MCA tuile, joint et flochage

L'utilisation de l'ensemble des techniques d'analyse (MEB-EDS, IR-ARO, RMN et DRX) ont permis l'identification des différentes phases (amiantés et non-amiantés) des trois déchets. Le Tableau III.5 présente ces différentes phases :

Tableau III.5 : Bilan des phases amiantés présentent dans les MCA tuile, joint et flocage

Types de déchets	Type(s) d'amiante	Teneur en fibres
MCA Tuile	Chrysotile	10 – 20 %
MCA Joint	Chrysotile + Crocidolite	10 – 20 %
MCA Flocage	Chrysotile	70 – 90 %

Les pourcentages énoncés dans ce tableau correspondent à des fourchettes de valeurs approximatives établies à l'aide des images MEB. Comme énoncé précédemment, le ou les type(s) d'amiante présent(s) dans les déchets vont directement impacter le traitement puis la valorisation des déchets. La composition de la matrice cimentaire aura quant à elle, une influence seulement sur la partie valorisation (Chapitre IV). Enfin, un tableau récapitulatif (Tableau III.6) issu de l'ensemble des caractérisations réalisées sur les différents types de déchets a été dressé afin de donner une approximation sur leur composition globale. Ce tableau permettra d'établir le bilan de matière complet du procédé dans le chapitre IV.

Tableau II.6 : Composition chimique globale des déchets

Nature et abondance	MCA Tuile			MCA Joint			MCA Flocage				
	Matrice	Fibres amiantes	Global	Matrice	Fibres amiantes		Global	Matrice	Fibres amiantes	Autres	Global
	Ciment	Chrysotile		Ciment	Chrysotile	Crocidolite		Gypse	Chrysotile	Fibres de verre	
CaCO₃	% atom 50%		42%	29%			25%	14%			3%
	% mass 59%		50%	34%			28%	9%			2%
SiO₂	% atom 41%	40%	41%	45%	40%	61%	45%		40%	43%	33%
	% mass 29%	50%	32%	32%	50%	52%	35%		50%	43%	37%
Al₂O₃	% atom 7%		6%	23%			20%			8%	3%
	% mass 8%		7%	28%			24%			14%	6%
Fe₂O₃	% atom 2%		2%	3%		8%	3%				
	% mass 4%		3%	6%		18%	6%				
MgO	% atom	60%	9%		60%		4%		60%	10%	28%
	% mass	50%	8%		50%		4%		50%	7%	22%
FeO	% atom					23%	2%				
	% mass					23%	2%				
Na₂O	% atom					8%	1%				
	% mass					7%	1%				
CaSO₄,2H₂O	% atom							86%			17%
	% mass							91%			18%
CaO	% atom									39%	16%
	% mass									37%	15%

II.3 LES TRAITEMENTS CHIMIQUES DES DECHETS

Le premier objectif des traitements chimiques est d'inertiser (détruire la dangerosité) des amiantes en attaquant directement leur structure. Les structures des amiantes étant différentes selon leur type (serpentine ou amphibole), deux traitements, un par type d'amiante, ont été mis en place. Ces traitements auront aussi pour but de traiter la partie cimentaire des déchets. En effet, il est primordial de détruire les amiantes au cœur des matériaux ; il est donc nécessaire de détruire cette matrice pour « libérer » les fibres d'amiantes. Afin d'éviter le broyage mécanique qui aurait entraîné des risques de dissémination des fibres, la dissolution chimique des matrices cimentaires est le moyen le plus sûr pour atteindre les fibres d'amiantes. La dissolution de cette matrice cimentaire aura une influence sur les voies de valorisation ultérieures présentées dans le chapitre 4. Deux types de traitement sont présentés dans cette partie : un traitement acide et un traitement en milieu alcalin. Pour finir un bilan du procédé global sera dressé afin de mettre en place les différentes voies de valorisation qui seront développées dans le chapitre 4.

II.3.1 Traitement acide

Les différentes études antérieures ont montré qu'un traitement par voie acide permettait de détruire les amiantes de type chrysotile (serpentine). De plus, ce procédé permet également la dissolution de la matrice cimentaire des déchets dont la composition correspond à un mélange d'oxydes basiques.

Amiantes pures :

Afin de déterminer l'efficacité du traitement acide sur les déchets, une première série de tests est réalisée sur les amiantes pures. Pour cela, les fibres sont placées dans de l'acide chlorhydrique (2 mol.L^{-1}) à température ambiante pendant 7 jours. Les fibres traitées sont ensuite analysées par MEB-EDS (Figure III.11).

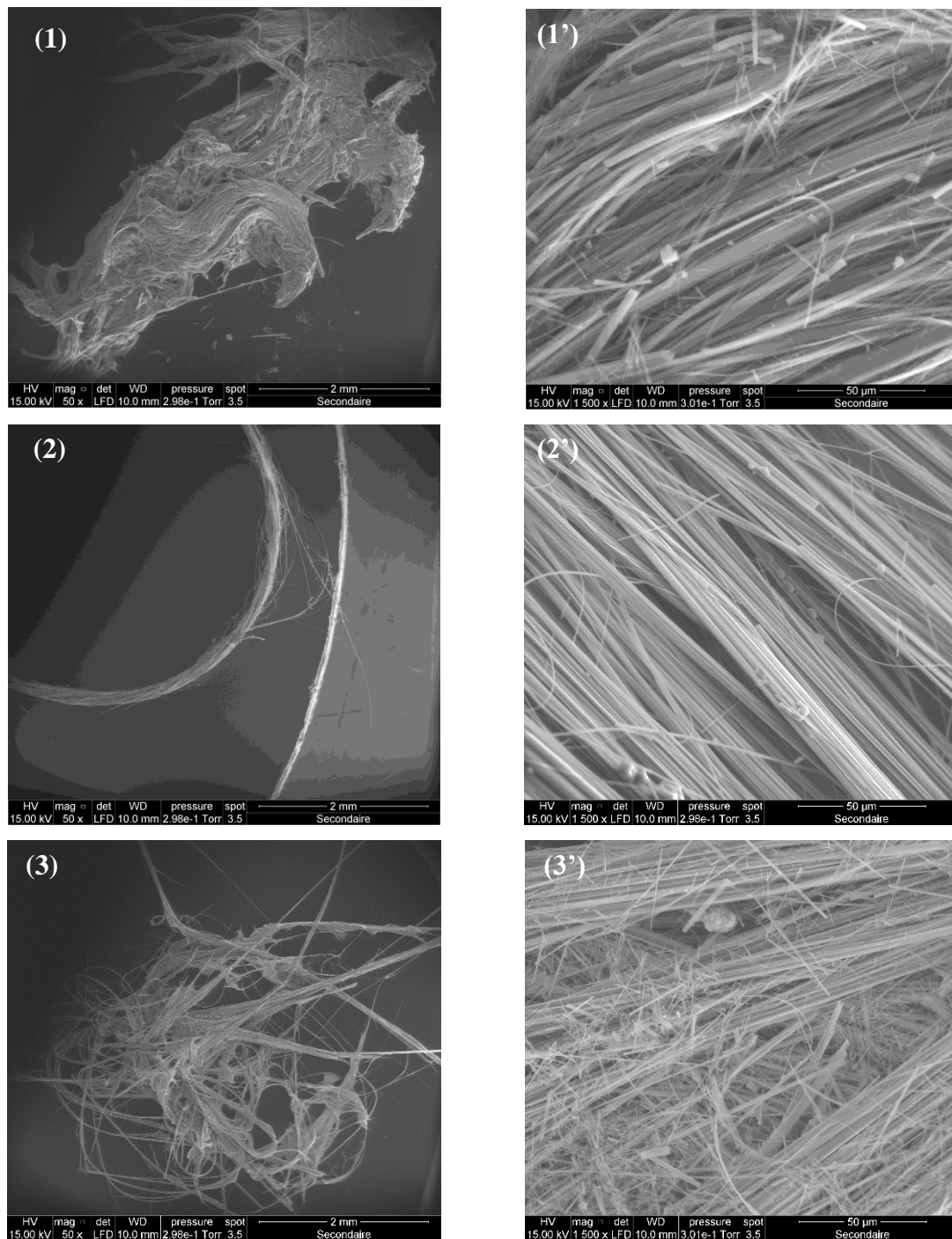


Figure III.11 : Photos MEB des amiantes traitées à l'HCl

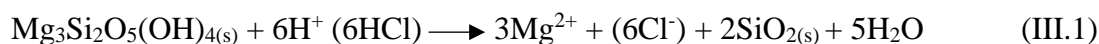
(1) - (1') Chrysotile, (2) - (2') Crocidolite et (3) - (3') Amosite

Les images montrent que les fibres, quel que soit leur type, conservent le même aspect après traitement acide. En effet, leur morphologie ne semble pas avoir été altérée par le traitement à température ambiante. L'analyse EDS (Tableau III.7) de la crocidolite et de l'amosite après le traitement montre que leur composition reste inchangée. Ceci prouve que le traitement en milieu acide (acide fort) des amphiboles ne permet pas leur destruction.

Tableau III. 7: Analyse EDS des fibres avant et après traitement à l'HCl

Echantillon	Composition	(%)O	(%)Mg	(%)Si	(%)S	(%)Ca	(%)Fe	(%)Na
Chrysotile	Av. traitement	68,6(4)	18,5(3)	12,0(3)	0,3(1)	0,3(1)	0,4(1)	-
	Ap. traitement	67,3(5)	0,2(1)	32,5(4)	-	-	-	-
Crocidolite	Av. traitement	60,6(5)	7,0(3)	21,0(3)	-	-	5,8(1)	5,5(1)
	Ap. traitement	65,5(3)	6,2(2)	17,5(2)	-	0,3(1)	6,0(2)	4,6(3)
Amosite	Av. traitement	65,5(5)	3,6(2)	18,5(3)	-	-	12,4(4)	-
	Ap. traitement	54,0(5)	3,2(2)	22,6(3)	-	-	16,5(4)	-

Cependant, l'analyse des fibres de chrysotile traitées montre que leur composition a évolué. La couche de brucite présente dans la structure des fibres a été complètement dissoute. Selon différentes études cette dissolution de la couche de brucite peut être décrite selon la réaction ci-dessous (III.1). La digestion chimique du chrysotile par l'acide (chlorhydrique) se fait par diffusion des protons libérés par l'acide et par attaque subséquente du site réactif à la surface du chrysotile [54, 120]. En résulte alors l'extraction du magnésium de la structure de l'amiante [121]. La dissolution de la couche de brucite en milieu acide produit donc des ions Mg^{2+} en solution et une phase solide de silice SiO_2 [72].



On remarque aussi qu'aucune de trace de fer, soufre et calcium n'est retrouvée. L'obtention de ces fibres de silice pure montre que le traitement acide permet de détruire la structure serpentine en éliminant le magnésium et les impuretés de fer. Cependant, les fibres gardent leur forme et donc potentiellement leur toxicité car la composition de ces fibres (SiO_2) ne permet pas au corps de les dissoudre (Cf. Chapitre I). Mais il faut aussi noter que le magnésium et le fer (présent en très faible quantité dans le chrysotile) ayant été éliminés, le risque du cancer du mésothéliome en cas d'inhalation de ces fibres (traitées) pourrait être grandement diminué voire complètement

éliminé selon de récentes études (Cf. Chapitre I) qui affirment que seule la présence de ces éléments déclenche le développement de cancer.

La valorisation de ces fibres de silice (Cf. chapitre IV) sera primordiale dans la suite de cette étude afin d'éliminer tous les risques possibles.

Matériaux contenant de l'amiante

Suite aux résultats obtenus sur les amiantes purs, différents tests de traitement par voie acide ont été menés sur les MCA. Les premiers essais ont été réalisés sur les MCA tuile et joint. Ces premiers essais ont été menés avec de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'acide sulfurique (H₂SO₄) aux concentrations 2 et 4 moles par litre respectivement pour une normalité équivalente. Afin de déterminer les conditions optimales de traitement de ces déchets, une expérience de 72 heures a été mise en place. Cette expérience comprend trois phases de 24 heures. Durant ces 3 phases une température de traitement a été appliquée : 20, 50 et 80°C. Afin d'obtenir un gain de temps deux réacteurs (en milieu HCl et H₂SO₄) contenant les deux MCA tuile et joint ont été démarrés simultanément (Figure III.12). Un barbotage dans de l'eau de chaux a été ajouté au montage afin de piéger le CO₂ qui émane du réacteur selon la réaction suivante :

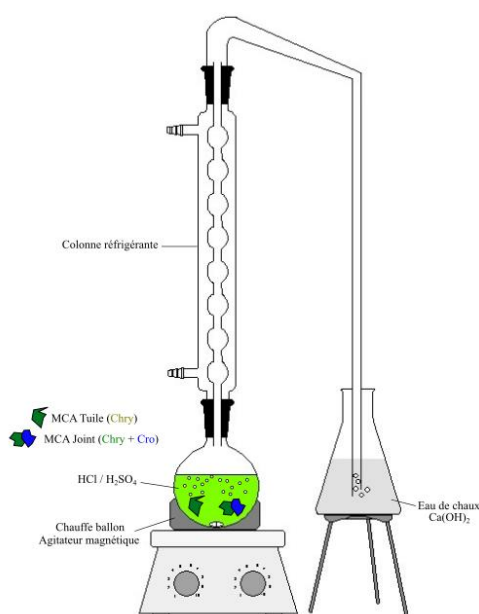
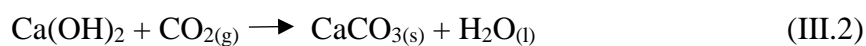


Figure III.12: Schéma du réacteur du traitement acide (HCl/H₂SO₄) des MCA

Entre 1 et 2 grammes de déchets avec des particules ne dépassant pas 10 cm^3 (par MCA) ont été introduits dans le réacteur pour un volume de solution de 150 mL, ce qui représente un ratio masse/volume compris entre 0,1 et 0,2. Ce ratio sera optimisé par la suite. Le but de cette expérience étant de mesurer l'efficacité du traitement acide sur les fibres de chrysotile présentes dans les deux déchets et sur les deux matrices cimentaires, des prélèvements de solutions sont effectués entre chaque montée de température avant de démarrer le cycle de traitement suivant. Ces solutions sont ensuite analysées en fluorescence X afin de déterminer l'évolution de la composition due à l'extraction des différents ions présents dans les déchets comme le magnésium (du chrysotile) et le calcium (de la matrice cimentaire) en fonction de la température pour chaque acide utilisé (Tableau III.8). Il est important de noter que la fluorescence X ne permet pas de détecter les éléments situés avant le magnésium dans le tableau périodique car ces éléments sont trop légers. De plus, dans le tableau III.8 les ions chlorures et sulfates ont été volontairement retirés car leur présence en solution en grandes quantités va diminuer drastiquement les pourcentages des autres éléments. Même si cette technique reste non quantitative, elle permet une meilleure compréhension des mécanismes de traitement des déchets en suivant le devenir des éléments chimiques au cours du traitement. Dans un même temps, les déchets sont pesés à chaque étape afin de déterminer la perte de masse due au traitement (Figure III.13). Il est important de noter qu'à la fin des 72 heures d'expérience un gel en suspension a été filtré, lavé, séché et analysé en fluorescence X (Tableau III.9). La masse de ce gel ne rentre donc pas en compte dans la perte de masse présentée par la Figure III.13.

Tableau III.8: Analyse par fluorescence X des solutions du traitement acide des déchets (en % molaire)

Eléments	HCl 2M/L			Eléments	H ₂ SO ₄ 4M/L		
	20°C	50°C	80°C		20°C	50°C	80°C
Mg	1,41	1,87	1,79	Mg	0,00	0,00	0,98
Al	16,65	15,89	16,07	Al	27,27	13,39	26,60
Si	30,25	30,02	29,88	Si	66,00	82,39	68,45
Ca	47,01	47,20	47,14	Ca	4,96	2,79	2,32
Fe	4,69	5,02	5,12	Fe	1,78	1,44	1,65

L'analyse des solutions du tableau III.8 montre la présence de plus de 30% de silicium en solution. Cette présence peut s'expliquer par une filtration non optimisée des solutions, créant ainsi un dépôt de silice au fond des cuves d'analyses. Cette silice est alors directement quantifiée et prise en compte par l'appareil de fluorescence X. Si on compare le pourcentage de calcium extrait pour chaque traitement, on remarque que le traitement à l'acide chlorhydrique

est beaucoup plus efficace que le traitement à l'acide sulfurique. Cependant, si on analyse la composition du gel retrouvé après le traitement à l'acide sulfurique, on constate qu'il est composé à plus de 50% de sulfate de calcium. Ce résultat montre que l'acide sulfurique permet une bonne extraction du calcium mais ce dernier est rapidement précipité sous forme de sulfate de calcium. L'utilisation de l'acide sulfurique entraîne la formation d'un mélange de phases solides difficilement exploitable.

Tableau III.9 : Analyse par fluorescence X des gels filtrés après traitement acide

HCl		H ₂ SO ₄	
Oxydes	% molaire	Oxydes	% molaire
MgO	0,19	MgO	0,25
SiO ₂	98,84	SiO ₂	45,76
MgCl	0,26	Al ₂ O ₃	0,23
CaO	0,24	CaSO ₄	53,48
Fe ₂ O ₃	0,47	Fe ₂ O ₃	0,27

Par ailleurs, l'analyse du gel issu du traitement à l'acide chlorhydrique montre qu'il est composé à plus de 98% de silice pure, ce qui montre que la silice présente dans les blocs de déchets n'a pas été dissoute. On note aussi la présence de fer dans les solutions et dans les gels récupérés à la fin des traitements. Le fer présent en solution semble provenir de la « dissolution » de la partie cimentaire des MCA tandis que le fer retrouvé dans les solides (filtrés) pourrait provenir des amphiboles qui n'ont pas été dissoutes et qui se retrouvent dans le gel. Plusieurs analyses viendront confirmer ces hypothèses par la suite lors du traitement des déchets sur des volumes plus importants.

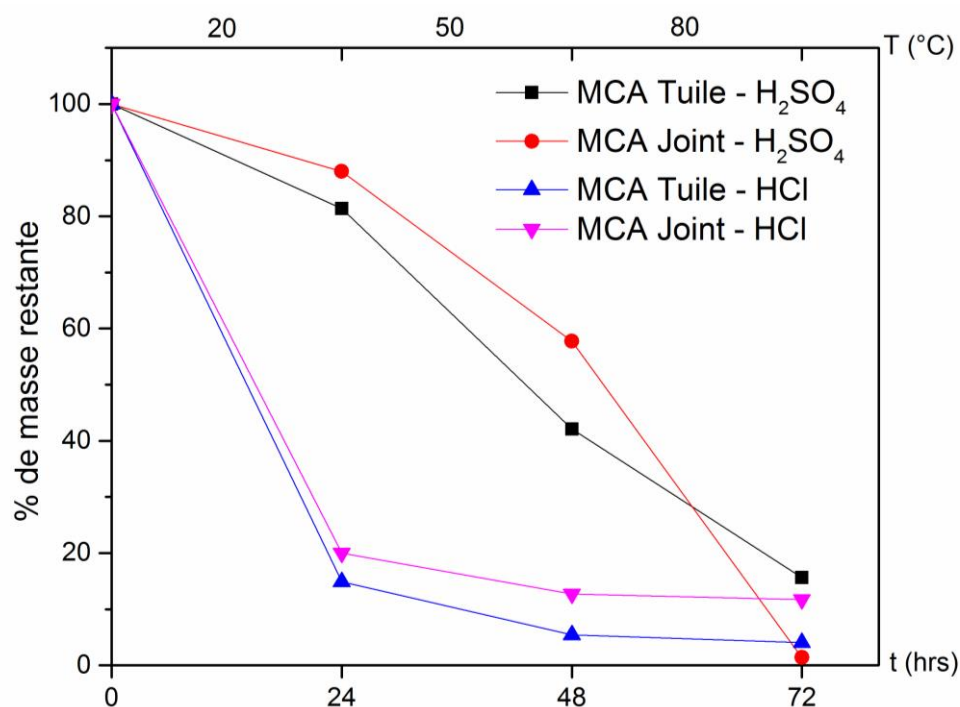


Figure III.13 : Courbe de la perte de masse (en %) des déchets en fonction du temps et de la température de traitement

Enfin, l'analyse de la perte de masse en fonction de la température et du temps montre que l'acide chlorhydrique est plus efficace que l'acide sulfurique pour les deux types de déchets. En effet, après 24 heures de traitement à 20°C on constate une perte de masse du déchet de 80% contre 15% pour l'acide sulfurique. Cependant, on constate qu'après 72 heures de traitements à 20, 50 puis 80°C les deux traitements présentent une efficacité similaire en ce qui concerne la perte de masse des deux MCA.

En conséquence, il a été décidé que l'acide sulfurique ne serait pas utilisé pour la suite de cette étude du fait de la présence de sulfate dans les sous-produits obtenus post procédé. L'acide chlorhydrique quant à lui donne de bons résultats tant du point de vue efficacité que cinétique de destruction. Il est cependant recommandé de ne pas introduire de chlorures dans les procédés de transformation des oxydes surtout dans la perspective des étapes de valorisation envisagées (formation de $MgCl_2$). En effet, comme il est nécessaire d'oxyder et de dissoudre les éventuelles impuretés métalliques présentes dans les déchets industriels, il a été décidé de remplacer l'acide chlorhydrique par un acide présentant un caractère plus oxydant comme l'acide nitrique (entre 2 et 4 moles par litre). Ce dernier sera donc utilisé dans la suite de nos travaux.

Afin de vérifier la faisabilité du procédé à plus grande échelle, un réacteur de 1 litre a été mis en place. Il s'agit d'un réacteur en téflon muni d'un agitateur mécanique à hélice (Figure III.14). Une sortie des gaz résiduels a été installée afin de réaliser (comme précédemment) un barbotage dans de l'eau de chaux. Afin de minimiser les risques de pollution (dispersion des fibres), les déchets stockés en boîte à gants sont humidifiés puis introduits dans le réacteur préalablement rempli d'un volume d'eau distillée connu. Puis, le réacteur est fermé hermétiquement. Comme le montre la Figure III.14, une ampoule de coulée est installée afin d'introduire l'acide nitrique dans le réacteur au dernier moment, évitant ainsi les risques de projections d'acide lors de l'introduction des déchets mais surtout évitant tout dégagement gazeux avant la fermeture du réacteur. Les déchets n'ont pas été broyés, ils sont introduits sous forme de granulats d'une dimension maximale 5x5x0,5cm. Il est en effet important d'éviter l'étape de broyage qui pourrait générer des dispersions non contrôlées de fibres d'amiante.

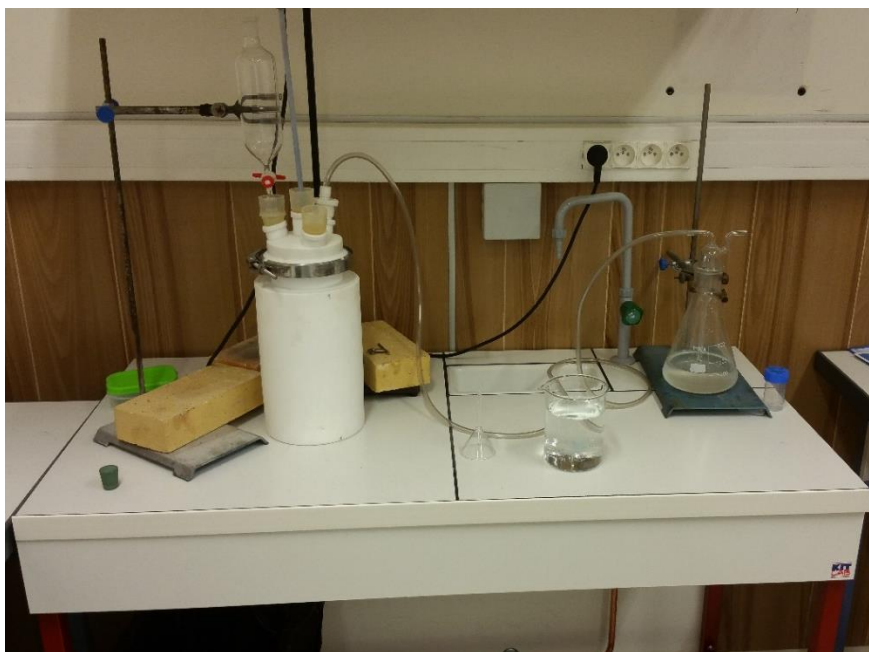


Figure III.14 : Montage du réacteur complet pour le traitement acide des déchets

Les déchets étant plus volumineux, le traitement est effectué à 80°C pendant 8 jours pour les déchets denses (tuile et joint) et 4 jours pour ceux de faible densité (MCA de flochage). Chaque déchet est traité séparément. Le tableau III.10 montre le bilan massique des phases solides obtenues après le procédé ainsi que leurs compositions obtenues par fluorescence X.

Tableau III.10 : Bilan du traitement des MCA à l'acide nitrique

Type de déchet	m _{initiale}	m _{finale}	% oxyde - Phase solide	% atomique Phase - liquide
MCA Tuile	23,53g	Gel : 5,05g Bloc : 0,86g	93% SiO ₂ 91% SiO ₂	84% Ca + 6% Mg + 3% Al + (Fe, S)
MCA Joint	5,1g	0,95g	85% SiO ₂ + 12% Fe ₂ O ₃	82% Ca + 5% Mg + 4% Al + (Fe, S)
MCA Flocage	Xg*	3,14g	92% SiO ₂	78% Ca + 11% Al + 5% Mg + (Fe, S)

Ce tableau montre que l'attaque du MCA tuile à l'acide nitrique mène à l'obtention de deux phases solides à la composition similaire : un gel composé à 93% de silice et le bloc du déchet restant composé de 91% de silice (les pourcentages restants étant principalement attribués au calcium). Des résultats similaires sont obtenus avec le MCA flocage où un gel seul de silice (92%) est récupéré. Pour ce déchet, la masse initiale* n'a pas été mesurée car pour des raisons de sécurité, ce déchet (qui contient plus de 70% de fibres) doit être imbibé d'eau en permanence même dans la boîte à gants du laboratoire. Pour le MCA joint, 12% de fer sont retrouvés dans la phase solide restante (pour 85% de silice). En ce qui concerne la composition des phases liquides récupérées, les ions initialement présents dans les déchets sont retrouvés. La composition ainsi que la valorisation de ces solutions seront détaillées dans le chapitre suivant.

Afin d'obtenir une silice la plus pure possible, les phases obtenues après le traitement des MCA tuile (bloc et gel) et flocage subissent un second traitement à l'acide nitrique (2 moles par litre) pendant 48 heures. Ce second traitement peut être évité à condition d'utiliser une concentration d'acide nitrique supérieure à 4 moles par litre lors du premier traitement. L'analyse de ces phases par fluorescence X montre que cette purification est très efficace, la pureté de la silice obtenue après traitement atteint 99% minimum. Les résultats de caractérisation de cette silice seront montrés dans le chapitre V.

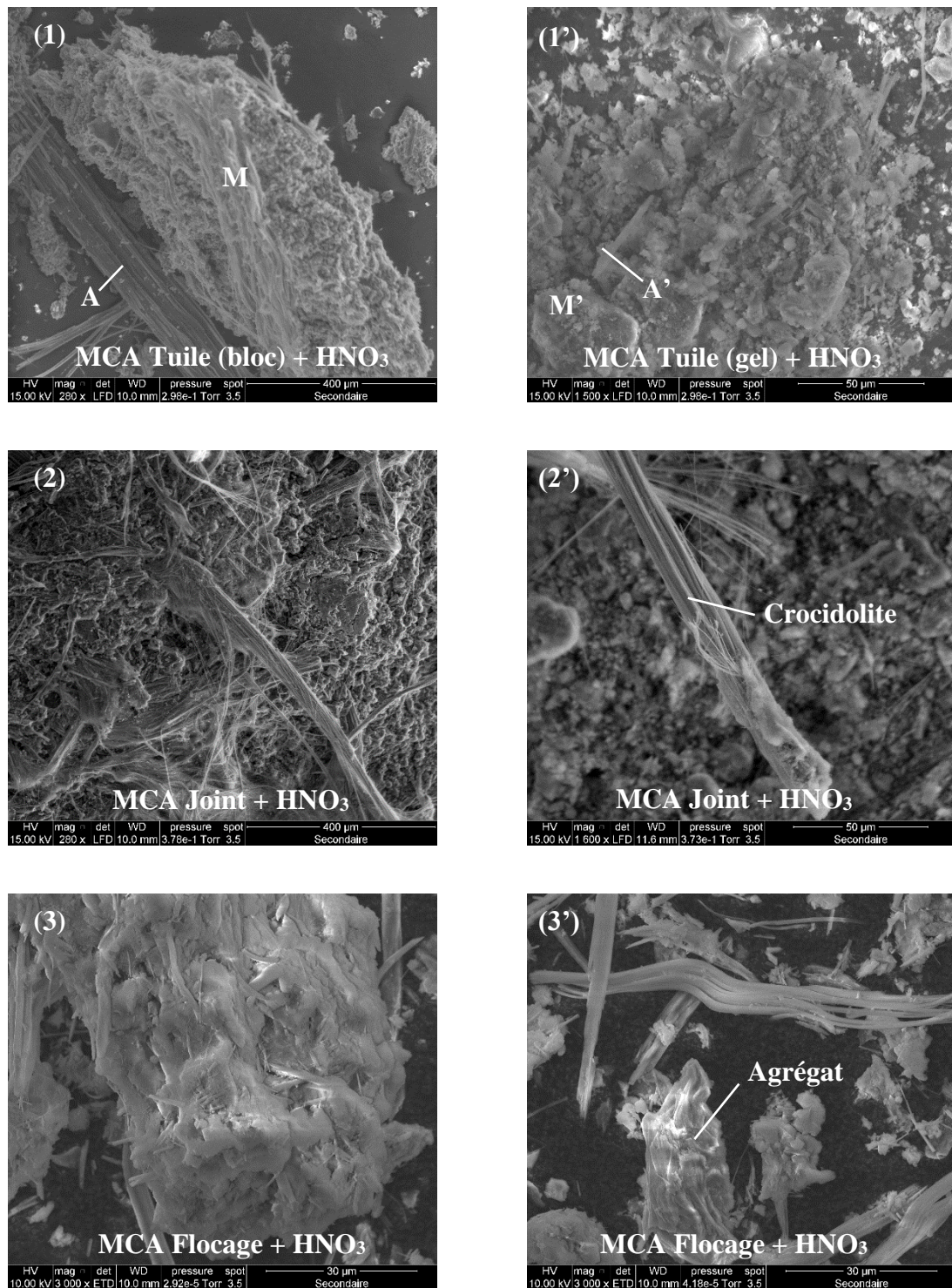


Figure III.15: Microscopie électronique à balayage des déchets traités avec HNO₃

Une analyse par MEB-EDS est réalisée sur ces phases solides afin d'observer leur morphologie (présence de fibres ou non) et de déterminer leur composition. Les images (1) et (1') nous montrent les images des deux phases solides (le bloc et le gel) récupérées après l'attaque acide du MCA tuile. Sur ces deux images, on peut constater la présence de fibres (A et A') au sein d'une matrice (M et M'). L'analyse EDS (Tableau III.11) révèle que toutes ces phases sont

composées à plus de 99% de silice. Les mêmes résultats sont obtenus avec le traitement du MCA flochage en ce qui concerne la composition cependant la morphologie de la silice obtenue (images 3 et 3') correspond ici à des fibres mélangées à des agrégats de fibres provenant de la dissolution des fibres d'AES¹⁵.

Concernant le MCA joint après traitement, on constate que les fibres rigides sont toujours présentes. L'analyse EDS de ces fibres montre la présence de fer et de sodium (éléments constitutifs de la crocidolite) ; ce qui prouve bien que le traitement acide est inefficace sur les amphiboles. Cependant le traitement acide a permis de dissoudre une partie de la matrice cimentaire (carbonate de calcium notamment) ce qui favorisera le second traitement présenté dans la partie suivante de ce chapitre.

Tableau III.11 : Composition chimique (%at) obtenues par EDS des phases solides après traitement des MCA dans l'acide nitrique (HNO₃).

Déchets traités	Types	Echantillons	%(O)	%(Si)	%(Mg)	%(Ca)	%(Fe)	%(Na)
MCA	Bloc	Matrice (M)	65,8(3)	33,0(2)	0,3(1)	0,9(3)	-	-
		Fibres (A)	68,2(4)	31,1(2)	0,2(1)	0,5(1)	-	-
Tuile	Gel	Matrice (M')	75,7(4)	24,3(1)	-	-	-	-
		Fibres (A')	75,8(5)	23,9(3)	0,3(1)	-	-	-
MCA Joint	δ_{Solide}	Matrice	69,0(3)	28,8(2)	0,4(2)	0,7(2)	0,7(2)	0,3(1)
		Fibres	71,5(2)	18,9(2)	0,9(2)	0,4(1)	5,8(2)	2,4(2)
MCA Flochage	Gel	Matrice	53,7(4)	46,3(1)	-	-	-	-
		Fibres	57,9(4)	42,1(1)	-	-	-	-

Afin de confirmer ces résultats, une analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur les 4 phases solides issues du traitement acide des déchets (Figure III.16). Les diffractogrammes obtenus montrent bien que le traitement acide permet la destruction de la structure serpentine des amiantes présentes dans les trois déchets; aucun pic caractéristique du chrysotile n'est présent. Cependant, la présence des pics de la crocidolite (ICDD 015-0516 et 027-1415) dans la phase solide obtenue après traitement du MCA joint montre bien que le traitement acide est inefficace vis-à-vis de la structure amphibole des amiantes. On remarque la présence de pics

¹⁵ AES : Alkaline Earth Silicate

relatifs à une phase de type quartz (ICDD 01-087-2096) dans les gels issus du MCA tuile et flocage. Ces pics proviennent du traitement de la silice présente dans la matrice cimentaire, aucun pic de quartz n'apparaît après le traitement acide de la chrysotile pure (Cf. chapitre IV).

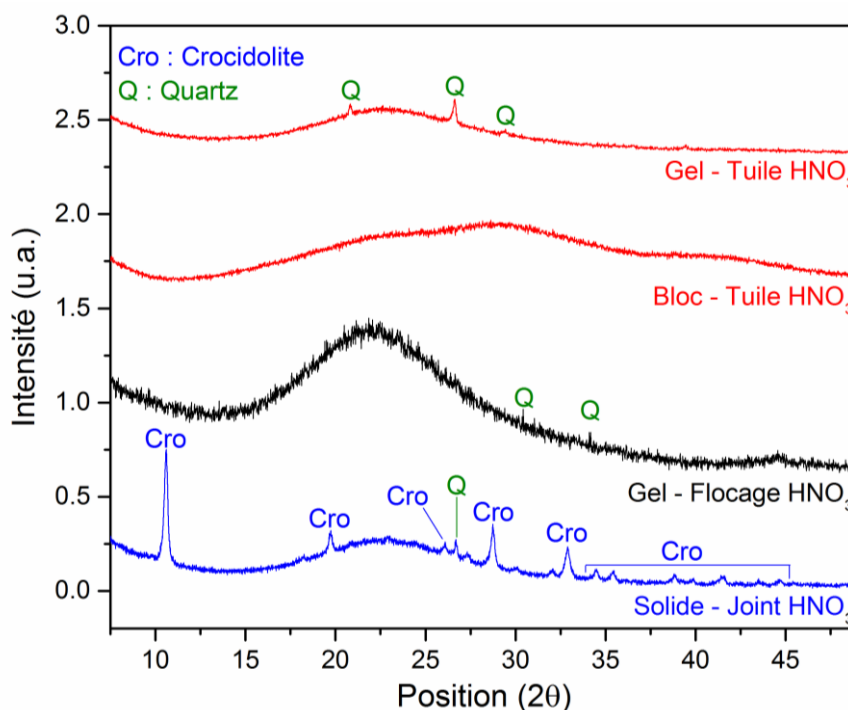


Figure III.16 : Diffractogrammes rayons X des phases solides obtenues après traitement à l'acide nitrique des MCA tuile, joint et flocage.

Le traitement à l'acide nitrique des différents déchets permet l'obtention de deux types de résidu solide. Le premier est composé à plus de 99% de silice amorphe (avec quelques traces de quartz) issue du traitement du MCA tuile et flocage et le deuxième type de résidu est composé d'un mélange de silice amorphe et de fibres de crocidolite dans le cas d'un déchet contenant une amphibole, la crocidolite en l'occurrence. Le premier type de résidu (silice amorphe à 99%) sera davantage étudié dans le chapitre suivant afin de développer son potentiel de valorisation. La phase comportant des fibres de crocidolite va, quant à elle, subir un second traitement pour éliminer la dangerosité des amphiboles. Il s'agit d'un traitement en milieu alcalin.

III.3.2 Traitement en milieu alcalin des amphiboles

La structure des amphiboles (Cf. Chapitre I) montre que les sites sensibles à la dissolution acide constitués par les octaèdres MO_6 ($M = Mg, Fe$) sont emprisonnés par des couches de silice (tétraèdres de SiO_4) inertes en milieu acide. Il est donc nécessaire de mettre en place un procédé chimique de dissolution de ces couches de silice pour détruire les amphiboles. Un seul acide,

l'acide fluorhydrique HF, est susceptible de dissoudre la silice. Cependant, l'utilisation de l'acide fluorhydrique est à éviter pour des raisons de sécurité. C'est pourquoi un traitement en milieu alcalin a été mis en place afin de dissoudre les couches de silice et de détruire ce type d'amiante.

Des essais ont tout d'abord été réalisés sur des amphiboles pures (amosite et crocidolite) puis sur la phase solide issue du traitement acide du MCA joint (contenant de la crocidolite). Afin de déterminer les conditions optimales de traitement, différents paramètres expérimentaux (concentrations, temps de réaction, etc..) ont été testés.

Ce procédé est réalisé en milieu fermé à l'aide d'autoclaves équipés d'une chemise en téflon (PTFE-lined) de 50 millilitres. De la soude (NaOH) est utilisée comme solvant alcalin. Les différents essais sont tous réalisés avec un remplissage à 60% de l'autoclave à une température de 180°C selon des conditions établies précédemment.

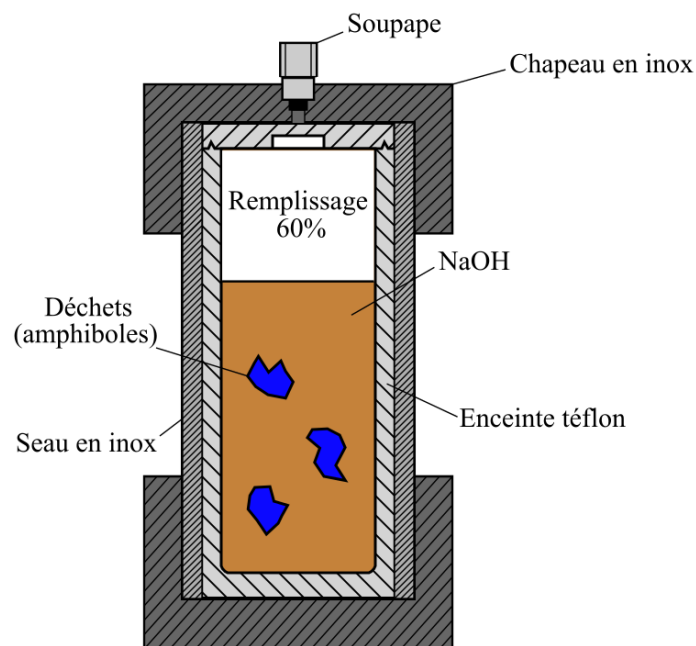


Figure III.17 : Schéma du montage l'autoclave lors du traitement alcalin

Amphiboles pures :

Différentes concentrations de soude ainsi que deux temps de traitement sont testés sur la crocidolite (utilisée ici comme amphibole de référence). Le traitement est aussi testé avec l'amosite en condition non-optimisée afin de vérifier son efficacité sur toutes les amphiboles.

Le Tableau III.12 rassemble les conditions des différents essais effectués ainsi que les résultats obtenus sur les solutions issues du traitement alcalin par spectroscopie de fluorescence X.

Tableau III.12 : Analyse par fluorescence X des solutions obtenues après le traitement alcalin des amphiboles pures

Type d'amiante	C _{NaOH}	Durée	Composition des solutions	Dissolution des fibres
Amosite	10 M	5 jours	83% Na et 17% Si	Oui
Crocidolite	10 M	5 jours	82% Na, 15% Si, 1,3% Mg et 0,6% Fe	Oui
Crocidolite	10 M	4 jours	82% Na, 17% Si, 0,5% Mg et 0,5% Fe	Oui
Crocidolite	7,5 M	4 jours	80% Na, 19% Si, 0,6% Mg et 0,4% Fe	Oui
Crocidolite	5 M	5 jours	97% Na et 3% Si	Non

Comme le montre ce tableau, la crocidolite comme l'amosite ont pu être dissoutes avec de la soude concentrée à 10 moles par litre pour une durée de traitement de 5 jours. Des tests ont ensuite été menés afin de limiter la concentration et la durée de traitement. Cette durée de traitement a pu être abaissée à 4 jours avec une concentration en soude de 7,5 mol.L⁻¹, l'expérience avec NaOH 5M n'ayant pas permis la dissolution complète des fibres. Dans ce cas, on constate une légère dissolution confirmée par la présence de silicium dans la solution analysée après traitement. Le fer présent dans les solutions du traitement de la crocidolite provient d'une suspension « colloïdale » que nous avons par la suite filtrée et analysée en fluorescence X (99% Fe). Une analyse par diffraction des rayons X n'a pu être effectuée sur cette suspension du fait des trop faibles quantités récupérées. Il est important de noter qu'après le traitement de l'amosite, un précipité noir a pu être récupéré par filtration (en très petite quantité). Ce précipité a ensuite été lavé puis séché afin d'obtenir une poudre qui a pu être analysée par fluorescence et par diffraction X. L'analyse par fluorescence X a révélé que cette poudre contenait du fer, du magnésium ainsi que de la silice. Le diffractogramme de cette poudre est représenté sur la Figure III.18.

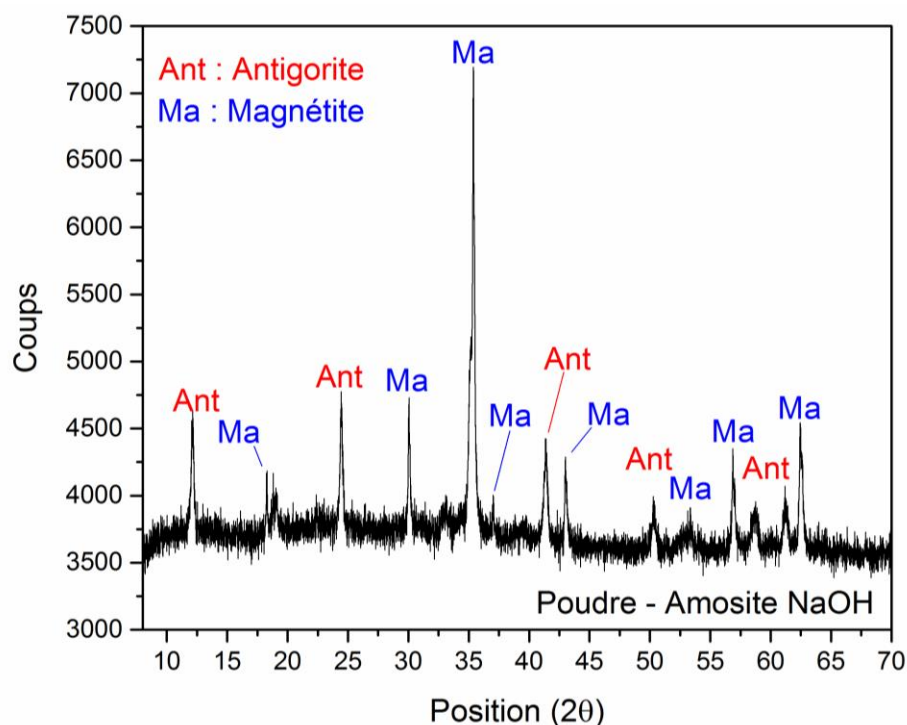


Figure III.18 : Analyse par diffraction des rayons X de la poudre issue du traitement alcalin de l'amosite

Deux phases sont retrouvées dans cette poudre : de la magnétite Fe_3O_4 (ICDD 01-086-1346) ainsi que de l'antigorite $4\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 00-002-0098) tandis qu'aucun des pics caractéristiques de l'amosite ne sont retrouvés. Le fer présent dans la magnétite provient donc du fer provenant de la crocidolite. La coquille de silice des fibres a été dissoute par le traitement libérant le fer. Il en est de même pour le magnésium que l'on retrouve dans la composition de l'antigorite. Il est intéressant de noter que l'antigorite fait partie de la même famille que le chrysotile (serpentine) mais qu'elle ne se présente pas sous la forme de fibres (composé non dangereux pour la santé de l'Homme).

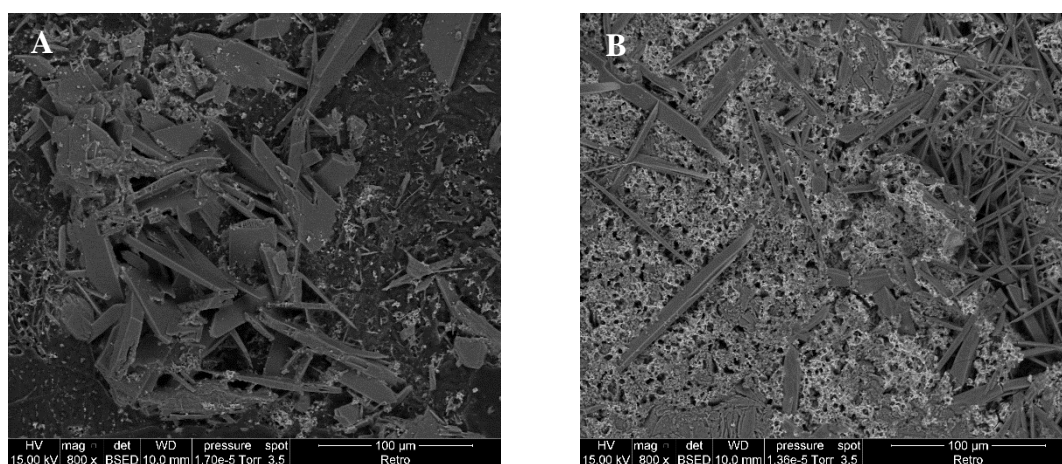
Matériaux contenant de l'amianté :

Le traitement en milieu alcalin ayant prouvé son efficacité sur les amphiboles, des essais sur la silice contenant de la crocidolite, provenant du traitement du MCA joint traité à l'acide nitrique, ont été effectués (Tableau III.13).

Tableau III.13 : Analyse par fluorescence X des solutions obtenues après le traitement de la silice contenant de la crocidolite

Déchets	C _{NaOH}	Durée	Composition des solutions	Dissolution des fibres
Silice + Cro	10 M	5 jours	80% Na, 19% Si et 1% Fe	Oui
Silice + Cro	10 M	4 jours	81% Na, 18,5% Si et 0,5% Fe	Oui
Silice + Cro	7,5 M	4 jours	79% Na, 20% Si et 1% Fe	Oui

Ces résultats prouvent que le traitement alcalin permet la dissolution complète du résidu issu du traitement acide du MCA Joint. En effet, la silice présente dans la matrice et dans les fibres d'amphiboles a été complètement dissoute pour 4 jours de traitement avec une concentration en soude de 7,5 mol.L⁻¹ (conditions optimales). Ici encore, le fer présent dans la composition des solutions se présente sous la forme d'une suspension « colloïdale ». Cette suspension a été filtrée puis analysée à l'aide du MEB-EDS (Figure III.19). Les images montrent la présence de deux phases distinctes : une première composée de « cristaux » de plusieurs dizaines de micromètres (Figure III.19A) et une deuxième possédant une structure d'une taille inférieure à 10 micromètres (Figure III.19B). Ces deux phases ont été analysées à l'aide de l'EDS qui a montré que la phase A était composé majoritairement de sodium et d'un mélange de fer et de sodium pour la phase B. Ce résidu ne fera pas l'objet d'une valorisation car les faibles quantités récupérées ne le permettent pas.

**Figure III.19** : Microscopie électronique à balayage du résidu issu du traitement en milieu alcalin du MCA joint

III.4 BILAN DES PROCÉDES DE TRAITEMENT

Durant ce chapitre, un procédé complet de traitement des déchets amiantés (amiantes purs et MCA) a été présenté. La figure III.20 illustre les différentes étapes qui permettent de traiter tous les types de matériaux amiantés. La première étape consistant à caractériser les déchets est primordiale, car selon le(s) type(s) d'amiante présent(s) dans le matériau, des traitements différents vont être appliqués. Pour cela, la diffraction des rayons X est la technique la plus fiable car elle permet l'identification des phases amiantées et non amiantées (matrice cimentaire). Une fois la caractérisation des déchets réalisée, les déchets contenant des fibres d'amiante de type serpentine (chrysotile) sont traités à l'acide nitrique. A l'échelle du laboratoire, ce traitement dure 8 jours pour les déchets à haute densité (MCA tuile et joint) contre 4 jours pour ceux à faible densité (MCA flochage). Ce traitement pourrait certainement être réduit en effectuant un pré-broyage des déchets : ce qui augmenterait la surface spécifique et donc la cinétique de la réaction acide. Mais cette étape engendrerait un coût supplémentaire dans le procédé et des problèmes de sécurité à prendre en compte. A ce stade, si les déchets ne sont composés que de silice pure, ils sont prêts à subir une étape de valorisation qui sera présentée dans le chapitre suivant. Dans le cas des déchets contenant aussi des fibres de types amphiboles, le mélange obtenu après traitement acide (silice et fibres d'amphiboles) va subir un second traitement en milieu alcalin (soude) afin de le dissoudre complètement. Une solution basique sera alors récupérée et valorisée (Cf. Chapitre IV).

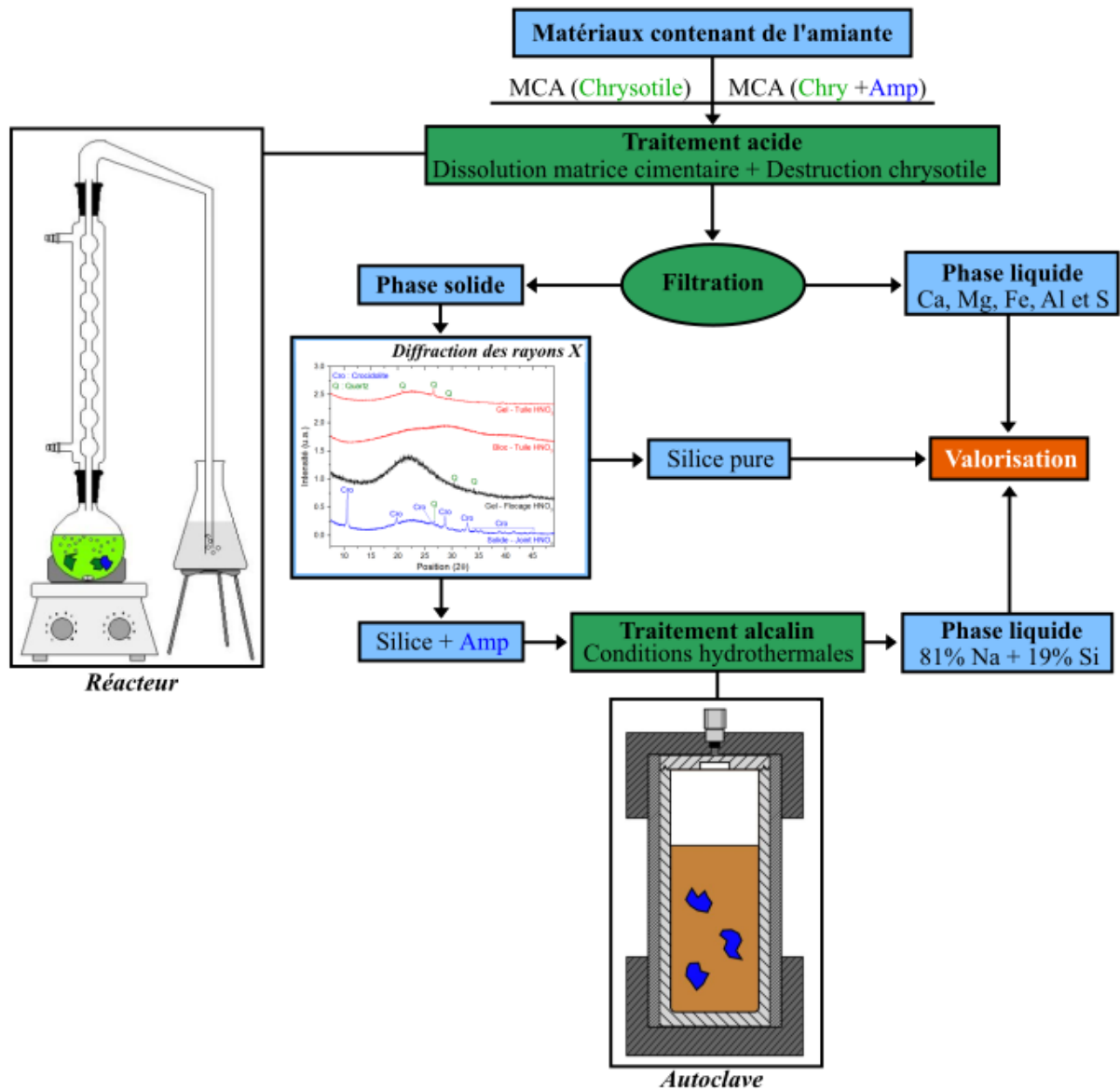
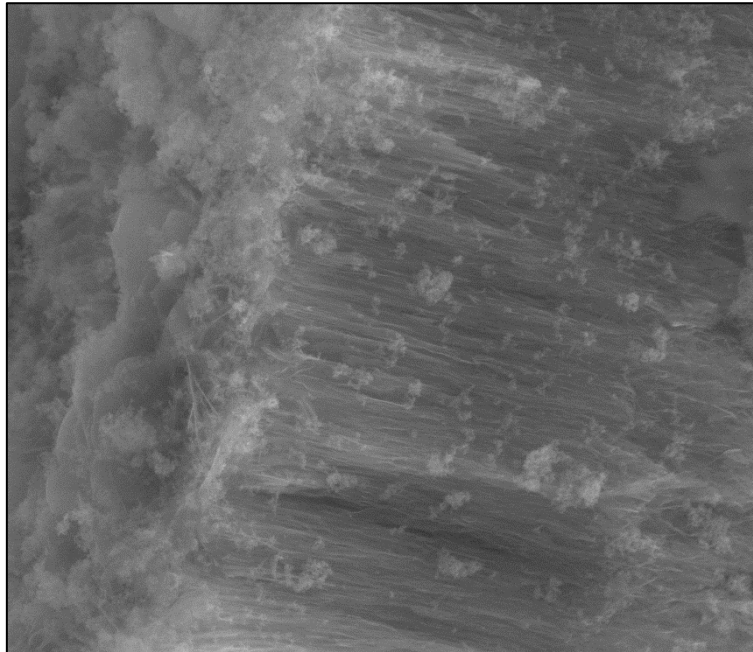


Figure III.20 : Schéma bilan du procédé de destruction des déchets amiantés

CHAPITRE IV

Valorisation des Produits issus du Traitement Chimique des Déchets Amiantés



Nitrate-cancrinite analysée par microscopie électronique à balayage

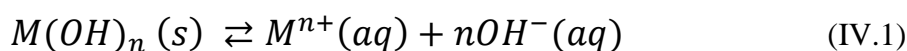
IV.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la valorisation des sous-produits obtenus après les différents traitements chimiques des déchets industriels (Cf. chapitre III). Ce chapitre est divisé en deux parties, une pour chaque voie de valorisation. La première partie concerne le recyclage des solutions acides avec la précipitation sous forme d'oxydes des différents ions présents dans ces solutions (Mg, Fe, etc.). La partie suivante présente la synthèse d'une zéolithe à partir de la silice pure obtenue après le traitement acide et à partir de la solution basique contenant du silicium issue de la dissolution des matériaux contenant une amphibole. Cette zéolithe possédant de bonnes propriétés d'adsorption, une étude sur l'adsorption de métaux lourds sera présentée avec le tracé d'isothermes d'adsorption complétée par une étude structurale de type Le Bail (affinement des paramètres de maille). La résolution de la structure fine par la méthode Rietveld n'étant pas finalisée à ce jour, les premiers résultats seront cependant exposés. Pour finir, le bilan complet de toutes ces voies de valorisation sera établi à l'aide d'un schéma.

IV.2 RECYCLAGE DES SOLUTIONS ACIDES

IV.2.1 Eléments de théorie

Avant de passer à la partie expérimentale, différents principes et équations sont rappelés dans cette partie. Dans ce développement nous considérons un milieu aqueux dans lequel les cations à précipiter n'interagissent pas avec le solvant. En effet, en milieu acide nitrique les nitrates ne sont pas des complexants des ions métalliques et ne modifient pas les constantes de solubilité. De cette façon, on peut réaliser une précipitation sélective de tous les cations présents en solution (Figure IV.1) en supposant que les solubilités des hydroxydes sont indépendantes les unes des autres. En toute rigueur il aurait fallu réaliser une étude de spéciation des espèces en solution. Tout d'abord pour déterminer le pH de précipitation des hydroxydes des ions en solution on utilise les valeurs théoriques des pKs. Les hydroxydes métalliques sont les précipités obtenus à partir d'un cation métallique M^{n+} et d'ions hydroxydes selon l'équilibre :



$$K_s = s \cdot [OH^-]^n \quad (IV.2)$$

$$M(OH)_2 : K_s = [M^{2+}][OH^-]^2 = [s][2s]^2 = 4s^3 \Leftrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad (IV.3)$$

$$M(OH)_3 : K_s = [M^{3+}][OH^-]^3 = [s][3s]^3 = 27s^4 \Leftrightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} \quad (IV.4)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad (IV.5)$$

Afin de déterminer s'il est possible de précipiter ces ions de manière sélective, les calculs de solubilité de chaque ion en fonction du pH ont été effectués (Figure IV.1). Pour cela les pks théoriques ont été utilisés dans la formule suivante :

$$pS = pK_s - npK_e + npH \quad (IV.6)$$

$$S = 10^{-pS} \quad (IV.7)$$

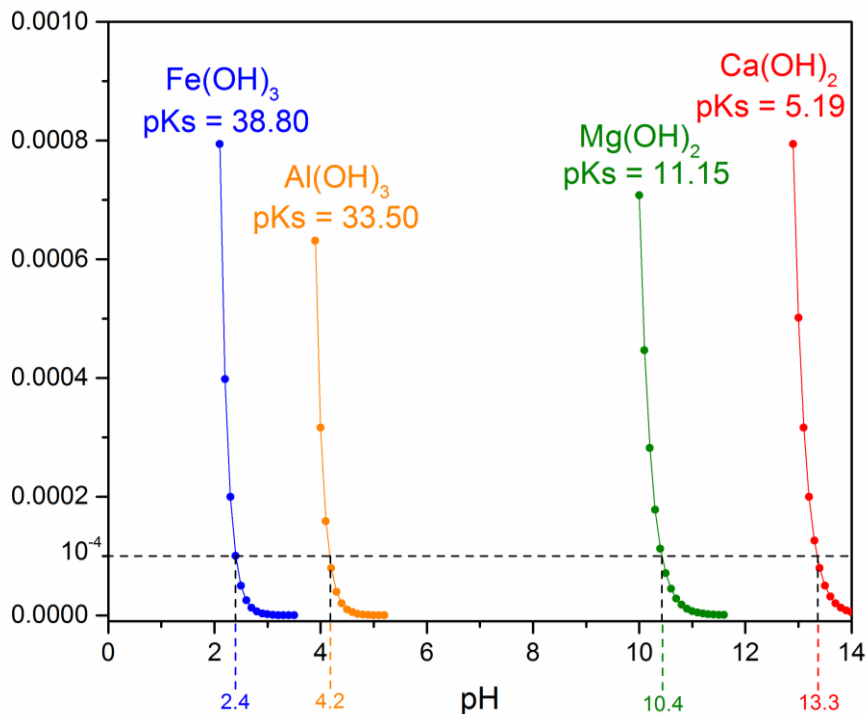


Figure IV.1 : Courbe de la solubilité des hydroxydes en fonction du pH

D'après ces données, on constate qu'il est possible de réaliser une précipitation sélective des ions. En effet, les solubilités des différents hydroxydes sont assez élevées pour des pH inférieurs aux pH de précipitation comme le montre la Figure IV.1. Afin d'obtenir une précipitation optimale, l'hydroxyde devra être complètement précipité (hors solubilité) sous peine d'être retrouvé dans le précipité suivant. A noter que l'hydroxyde d'aluminium est un amphotère : si le pH dépasse 11.1 (Cf. Annexe) il se dissout sous la forme $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$. Afin de récupérer l'intégralité de l'aluminium présent en solution ce pH ne devra pas être dépassé. La Figure IV.1 montre les pH de précipitation à atteindre en théorie pour précipiter les ions à une solubilité de 10^{-4} . Théoriquement, il serait alors possible de précipiter l'intégralité des ions moins $0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$ de solubilité. Ce qui donne : $0,0040 \text{ g.L}^{-1}$ pour le calcium, $0,0024 \text{ g.L}^{-1}$ pour le magnésium, $0,0027 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'aluminium et $0,0056 \text{ g.L}^{-1}$ pour le fer.

IV.2.2 Expériences et résultats

La caractérisation par fluorescence X (Cf. Chapitre III) des solutions issues du traitement acide des déchets amiantés de tuiles de toit a permis de (MCA Tuile) mettre en évidence la présence d'ions valorisables. Pour rappel, ces solutions contiennent majoritairement du calcium ($\approx 80\%$) ainsi que du magnésium, de l'aluminium et du fer ; le magnésium étant l'ion possédant la plus haute valeur ajoutée d'un point de vue économique. En effet, cet élément entre dans la composition d'alliages légers. Des tests de précipitation de ces différents ions sous forme d'oxydes ont été mis en place. Pour cela, les solutions ont été placées dans un bécher sous agitation magnétique. Le pH de ces solutions (< 2) a ensuite été augmenté progressivement à l'aide d'une solution de soude (NaOH) 1 mol.L^{-1} . Pour commencer une précipitation complète de la solution a été effectuée jusqu'à un pH supérieur à 12 afin d'obtenir une courbe de pH (Figure IV.2) permettant la mise en place d'une précipitation sélective des ions sous forme d'hydroxydes. De plus cette précipitation complète permet, après filtration et analyse du précipité, d'obtenir un bilan de matière.

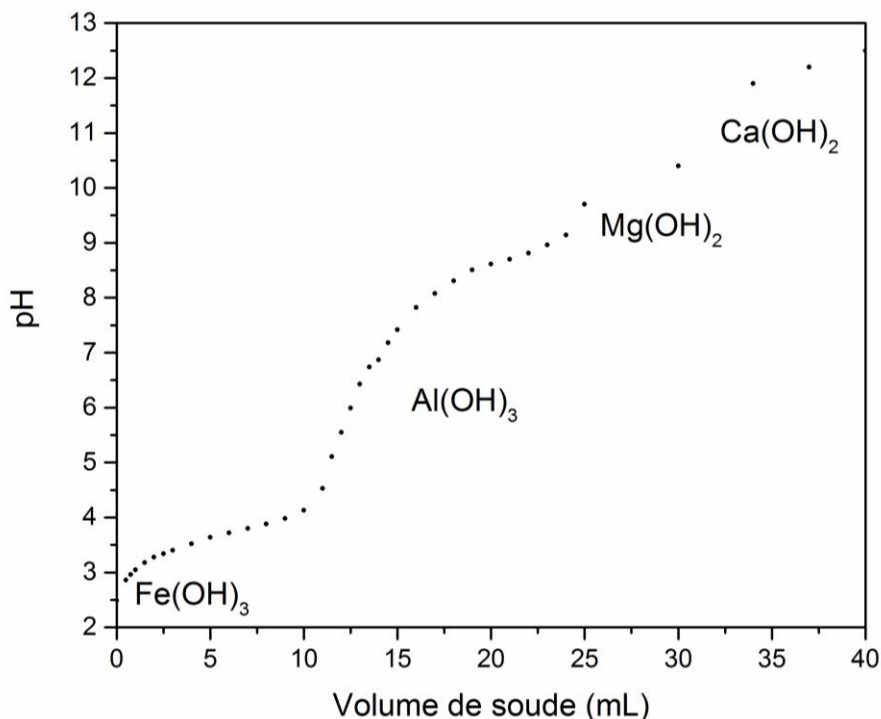


Figure IV.2 : Courbe de pH en fonction du volume de soude de la solution acide issue du traitement du MCA Tuile

A partir de ce stade l'hydroxyde de magnésium devrait alors uniquement précipiter jusqu'à 12,5, pH à partir duquel l'hydroxyde de calcium sera récupéré.

Le précipité contenant tous les hydroxydes a ensuite été analysé par fluorescence X ce qui a permis d'obtenir la composition suivante du mélange d'oxydes : 42% Calcium, 23% Fer, 17% Aluminium et 18% Magnésium (% atomique). Si l'on compare cette composition à celle de la solution acide (avant précipitation) on constate que l'on obtient deux fois moins de calcium. Le calcium n'a donc pas été précipité dans sa totalité mais cela ne remet pas en cause la mise en place d'une précipitation sélective des ions.

Suite à cet essai, la précipitation sélective des ions de la solution acide issue du traitement du MCA flocage a été mise en place. Pour cela, quatre précipités ont été séparés à différents pH puis analysés par fluorescence X (Cf. Tableau IV.2). La séparation des précipités a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse (3000 rpm).

Tableau IV.1 : Composition chimique (% atomique) des précipités par fluorescence X

Précipités	pH	Oxydes attendus	Ca(%)	Mg(%)	Fe(%)	Al(%)
1	2,80	Fe(OH) ₃	5,05	0	90,86	4,09
2	7,48	Al(OH) ₃	29,10	0	14,06	56,84
3	10,25	Mg(OH) ₂	22,13	75,00	2,87	0
4	12,5	Ca(OH) ₂	100	0	0	0

Ce tableau montre que l'on retrouve du calcium dans les tous les précipités. Ceci s'explique du fait de la haute teneur en calcium de la solution de départ (80%) mais aussi du fait que la méthode consistant à ajouter de la soude goutte par goutte provoque une précipitation systématique de l'hydroxyde de calcium. En effet, malgré le fait que la solution soit agitée, la goutte de soude qui entre en contact avec la solution provoque localement une augmentation rapide du pH ce qui provoque l'apparition d'un précipité composé essentiellement de calcium. Puis avec l'agitation, le pH de la solution va s'équilibrer et l'hydroxyde de calcium se redissout (si le pH est en dessous de 12,37) progressivement. Lors de l'expérience, les précipités ont été extraits sans prendre en compte ce temps de dissolution ce qui explique la présence de calcium dans les différents précipités. Cela étant, les résultats du Tableau IV.2 montrent qu'il est possible de séparer les différents hydroxydes.

Une deuxième tentative de précipitation sélective a été menée sur la solution acide issue du traitement du déchet floccage. Le même protocole (100 mL de solution) a été réalisé avec, cette fois-ci, un meilleur contrôle de l'augmentation du pH (avec une solution de soude diluée 0,1 mol.L⁻¹), permettant d'obtenir une courbe d'évolution du pH plus précise. Complémentairement à ce qui a été fait précédemment, la solution a été caractérisée en ICP-MS afin de vérifier, en fin de dosage, que le bilan de matière est correct (Tableau IV.3). Il est important de noter que du soufre se trouve dans cette solution mais que l'erreur relative de l'appareil pour cet atome ne permet pas d'obtenir des résultats exploitables.

Tableau IV.2 : Composition de la solution issue du traitement acide du déchet floccage (ICP-MS)

Ions	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺
g.L ⁻¹	3,53(2)	1,77(4)	1,90(3)	0,63(1)
mol.L ⁻¹	0,145	0,060	0,048	0,011

On voit que le fer est l'ion dont la concentration est la plus faible. On fixe donc à 0,0001 M la concentration résiduelle en solution après précipitation.

La Figure IV.3 présente la courbe de pH obtenue après ajout de soude (0,1 M). Afin d'obtenir à un pH mesurable par le pH-mètre (supérieur à 1), 13g de soude (NaOH) ont dû être ajoutés à la solution de 100 mL soit 0,325 mole de NaOH. Pour rappel, avant l'ajout du déchet floccage, cette solution contenait 4 moles d'acide nitrique pour 1 litre et donc 0,4 mole pour 100 mL. Cet ajout de soude pour atteindre un pH de 1 montre que le « potentiel de dissolution » de la solution était loin d'être épuisé. Cela montre qu'une plus grande quantité de déchets (MCA floccage) aurait pu être introduite et traitée par cette solution d'acide à 4 mol.L⁻¹. Cela explique ainsi les faibles concentrations d'ions en solution (voir tableau 3).

La courbe de pH montre bien les différents « plateaux » relatifs à la précipitation des différents hydroxydes. Lors de ces paliers, les ions hydroxydes provenant de la soude sont consommés par la précipitation des différents hydroxydes des cations en solution.

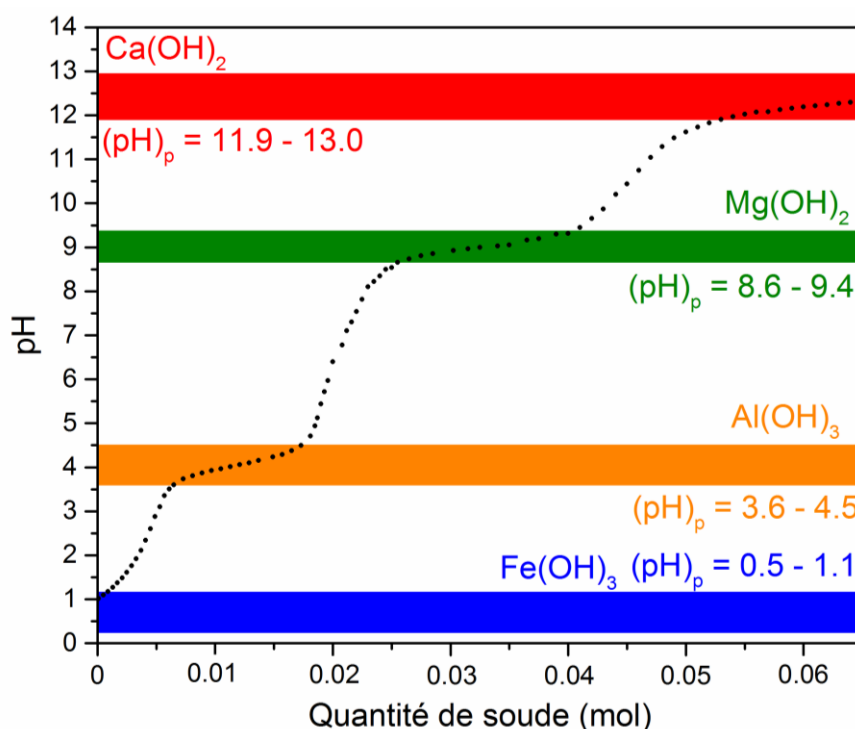


Figure IV.3 : Courbe d'évolution du pH et domaines de précipitation (pH)_p des hydroxydes des cations présents dans la solution acide (MCA floccage)

Avant de réaliser une précipitation sélective des oxydes, il est nécessaire de déterminer la solubilité de ceux-ci aux pH de précipitation. Ces pH ont été déterminés graphiquement en

considérant les différentes parties comme des segments de droite : une diminution de la pente (le pH augmente très lentement) implique un début de consommation des groupements [OH] par un cation: précipitation de l'hydroxyde concerné. La fin de la précipitation étant marquée par un saut de pH. A partir de ce pH de fin de précipitation, il est ainsi possible de remonter à la concentration en ions hydroxydes puis à la solubilité s des ions M^{n+} (formule 2). Ainsi si cette solubilité (mol.L^{-1}) est plus élevée que la quantité de matière de l'élément concerné en solution, il sera impossible de le faire précipiter. Le Tableau IV.3 présente les solubilités calculées pour tous les ions ainsi que leurs concentrations en solution. La dernière colonne du tableau donne les masses d'hydroxydes susceptibles d'être récupérées pour chacun des ions.

Tableau IV.3 : Calcul des quantités d'hydroxydes récupérables (pour 100 mL de solution)

Hydroxydes	$[M^{n+}]_{\text{sol}}$ (ICPMS) (mol.L^{-1})	K_s	$\text{pH}_{(p)}$	S (mol.L^{-1})	$[M^{n+}]_{\text{excès}}$ (mol.L^{-1})	Masse d'hydroxydes récupérable (g)
Ca(OH)_2	$4,75 \times 10^{-2}$	$6,46 \times 10^{-6}$	13	$1,17 \times 10^{-2}$	$3,58 \times 10^{-2}$	0,26
Mg(OH)_2	$1,45 \times 10^{-1}$	$7,07 \times 10^{-12}$	9.4	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-1}$	0,85
Al(OH)_3	$6,56 \times 10^{-2}$	$3,16 \times 10^{-34}$	4.5	$1,85 \times 10^{-9}$	$6,56 \times 10^{-2}$	0,51
Fe(OH)_3	$1,13 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-39}$	1.1	$8,75 \times 10^{-11}$	$1,13 \times 10^{-2}$	0,12

Ce tableau montre que les pH de précipitation choisis permettent de récupérer une quantité significative d'hydroxydes.

Lors de cette expérience, 4 précipités ont donc été filtrés puis analysés par fluorescence X. Ces précipités n'ont pas été lavés afin d'éviter une re-dissolution de ceux-ci. Une analyse par fluorescence X a d'abord été réalisée afin d'obtenir la composition des précipités (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Analyse des précipités issus de la précipitation de la solution du MCA Floccage par fluorescence X (% atomique)

Précipités	pH	Ca(%)	Mg(%)	Fe(%)	Al(%)	S(%)	Na(%)
1	1,3	69,71	-	-	-	28,85	1,44
2	5,7	21,56	2,62	30,07	20,21	8,33	17,21
3	10,0	23,51	54,85	-	-	-	21,63
4	13,0	53,69	-	-	-	-	46,31

L'analyse du précipité 1 (pH = 1,3) met en évidence la présence de calcium et de soufre. Le sulfate de calcium (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aurait précipité avec une partie de l'hydroxyde de calcium. Ce dernier aurait sûrement pu être éliminé avec un temps de stabilisation de la solution (à ce pH) plus long. Pour ce qui est du précipité obtenu au pH de 5,7 la présence de soufre suppose qu'une quantité restante de gypse aurait continué à précipiter avec trois hydroxydes : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pour le troisième précipité, le magnésium semble avoir précipité dans son intégralité sous forme d'hydroxyde avec encore une fois une présence de calcium. Finalement, le dernier précipité ne contient que le calcium comme ion à précipiter sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. On remarque que du sodium est présent en différentes quantités dans les 4 précipités. Celui-ci provient de la soude qui a été ajoutée pour faire précipiter les différents hydroxydes. Les précipités n'ayant pas été lavés, le sel NaNO_3 (nitrate de sodium) issu de la neutralisation de l'acide nitrique par la soude pourrait cristalliser. Afin de vérifier ces hypothèses, les précipités obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

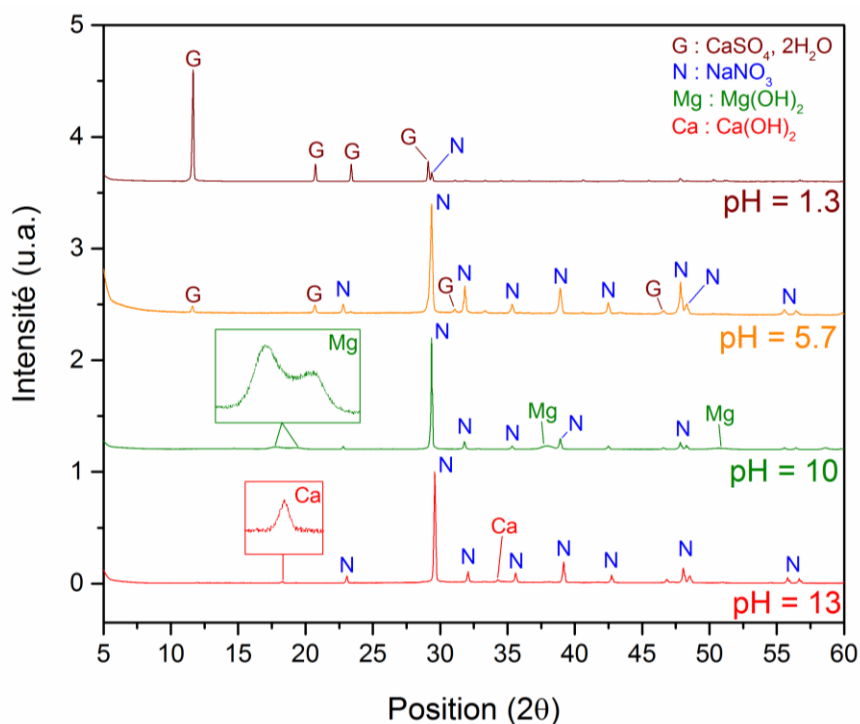


Figure IV.4 : Diffractogrammes des précipités issus de la solution du MCA Floccage.

La Figure IV.4 présente donc les quatre diffractogrammes obtenus pour les différents précipités. Celui du premier précipité permet de confirmer la présence de gypse (ICDD 00-033-0311) avec une faible proportion de nitrate de sodium (ICDD 01-079-2056). Pour les trois précipités restants, du nitrate de sodium a pu être identifié. Les pics de cette phase étant très intenses : le

reste du diffractogramme apparaît « écrasé ». Toutefois l'identification des autres phases a pu être réalisée. C'est le cas de l'hydroxyde de magnésium ou brucite (ICDD 00-044-1482) dans le précipité obtenu à pH 10 et de l'hydroxyde de calcium (ICDD 01-076-0570) dans le précipité obtenu à pH 13. Pour ce qui est du précipité obtenu à pH 5,7 aucune phase cristalline contenant de l'aluminium ou du fer n'a pu être retrouvée. Ces phases sont donc amorphes.

Si l'on prend ces derniers résultats obtenus avec les solutions acides issues du traitement du déchet floccage, il est possible de tirer un premier bilan de matière. Pour 25 grammes de déchet traités avec 500 mL de solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹: 1,8g de magnésium, 0,9g d'aluminium, 1g de calcium et 0,3g de fer étaient potentiellement récupérables. A cela vient s'ajouter du soufre qui n'a pu être quantifié à l'aide de l'ICP-MS. D'après le tableau de caractérisation des déchets présent au Chapitre III : pour 25g de MCA floccage nous avons environ 1g de soufre. Les essais de précipitation de cette solution ont montré qu'il était possible de précipiter entièrement ce soufre sous forme de gypse avec une phase assez pure. Une deuxième précipitation a montré que l'intégralité de l'aluminium et du fer présents en solution pouvait aussi être récupérée dans un même précipité. De nouvelles expériences visant à obtenir un précipité distinct pour chaque ion est en cours d'étude. Le troisième et le quatrième précipité ont, eux, montré qu'il était possible d'extraire la totalité du magnésium et du calcium restant. La purification de ces précipités est en cours afin d'éliminer toute trace de nitrate de sodium ainsi que d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de calcium à bas pH.

Cette partie a donc permis d'établir un protocole de récupération des ions présents dans les solutions acides. Les différents hydroxydes obtenus après déshydratation pourront être alors réutilisés sous forme d'oxydes.

IV.3 SYNTHÈSE D'UNE ZEOLITHE

IV.3.1 Introduction

Les zéolithes sont des solides cristallins microporeux qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières. Formé d'un squelette de type aluminosilicate (le plus souvent), ce matériau vient trouver des applications dans un grand nombre de secteurs d'activité. Il peut ainsi être utilisé comme échangeur cationique [122], adsorbant sélectif [123] ou même comme catalyseur [124, 125]. Pour ce qui est de l'adsorption, certaines zéolithes interviennent dans le piégeage de radioéléments tels que le césium ou le strontium. Elles sont mises en œuvre dans des filtres qui viennent piéger ces éléments radioactifs contenus dans les effluents. Comme nous allons le voir par la suite, des essais ont été réalisés sur le strontium et l'yttrium. Des essais ont aussi été effectués sur l'adsorption du plomb afin d'établir si la zéolithe synthétisée (Cf. Partie III.3.2) peut prouver son utilité dans la dépollution de l'eau.

La synthèse d'une zéolithe à l'aide de la silice et de la solution basique (comportant du silicium) obtenues après le traitement des déchets amiantés a donc été étudiée. Pour cela, une étude bibliographique a été réalisée afin de cibler une zéolithe possédant à la fois des propriétés intéressantes (échange d'ions, catalyse, synthèse hydrocarbures, etc.) mais aussi une voie de synthèse ne présentant pas des conditions trop extrêmes (toujours dans l'idée de définir un procédé global « vert ») : c'est ainsi que la structure de type cancrinite a été ciblée. Les cancrinites naturelles font partie du groupe des feldspathoïdes alors que les cancrinites de synthèses sont attribuées au groupe des zéolithes. Ce groupe de minéral se caractérise par une structure ordonnée de tétraèdres de silicium (SiO_4) et d'aluminium (AlO_4) qui forment des anneaux composés de 6 tétraèdres. Ces empilements d'anneaux engendrent une structure comportant deux types de cages de tailles différentes dont la plus grande est souvent occupée par différentes espèces anioniques et/ou cationiques. Comme il le sera prouvé dans la suite de cette partie, le ratio Si/Al est très important puisqu'il impacte directement les propriétés d'échange ionique de la zéolithe. En effet, plus on se rapproche d'un ratio Si/Al de 1 est plus on augmente la capacité d'échange ionique, l'électro-neutralité du matériau étant assurée par la présence de cations dans les cages susceptibles d'être échangés avec le milieu [126]. Cette capacité d'échange ionique peut être représentée à l'aide de deux mesures : le CEC et le MEL. Le CEC ou capacité d'échange cationique d'un matériau (exprimé en meq.g^{-1}) est la quantité de cations que celui-ci peut adsorber. Il correspond au nombre de sites proposés à l'adsorption

par le matériau. Il est possible d'accéder à cette valeur grâce à des essais d'adsorption sur des solutions dites de référence (ex : Chlorure de baryum BaCl_2 , cobalt-hexamine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, etc.). De son côté, le MEL ou « Maximum Exchange Level » (exprimé en mmol.g^{-1}) est la quantité expérimentale et maximale de cations qu'un matériau peut adsorber (Cf. Partie III.2.1).

Comme cité plus haut, ce type de zéolithe possède différentes cages (qui représentent le « squelette ») au sein desquelles il est possible de retrouver différents ions. Selon les ions présents, le nom mais surtout les propriétés (ex : réactivité des sites cristallographiques) de la zéolithe vont changer. Le Tableau IV.5 présente les différents types de cancrinite que l'on peut retrouver. Comme on peut le constater, le ratio Si/Al est de 1 pour toutes ces zéolithes, nous sommes donc en présence d'une structure idéale concernant l'adsorption ionique.

Tableau IV.5 : Récapitulatifs des différents types de cancrinite issus de la littérature

Nom des différents types de cancrinite	Formule idéale
Nitrate cancrinite	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{NO}_3)_2 - 4 \text{H}_2\text{O}$ [127]
Azide cancrinite	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{N}_3)_{2.4} - 4,6 \text{H}_2\text{O}$ [128, 129]
Carbonate cancrinite	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3 - 3.4 \text{H}_2\text{O}$ [130]

Il est important de noter que certaines cancrinites sont aussi composées de calcium par substitution du sodium sur certaines positions.

Suite à la lecture des travaux menés par Liu and Navrotsky [127] (Université de Californie), la nitrate cancrinite a été choisie. Ceci pour deux raisons, premièrement cette cancrinite possède une voie de synthèse adaptable vis-à-vis des précurseurs de silicium obtenus après le traitement des déchets amiantés (Cf. Partie III.3.2). Deuxièmement, du fait que peu d'études voire aucune ne se sont penchées sur les capacités d'adsorption de cette zéolithe. En effet, une fois la synthèse réalisée, le but de notre étude est de démontrer que cette nitrate cancrinite pourrait être utilisée pour ces capacités d'adsorption d'ion polluants. (Cf. Partie III.3.3).

IV.3.2 Synthèse de la nitrate-cancrinite

Comme énoncé précédemment, la synthèse de la nitrate-cancrinite a déjà été décrite dans la littérature [127]. Pour cela des quantités de précurseurs d'aluminium, de silicium et de sodium respectant la stœchiométrie de cette zéolithe vont être mélangées. Le Tableau IV.6 montre les différentes quantités utilisées lors de nos synthèses comparées à celles de la littérature.

Tableau IV.6 : Les différentes voies de synthèse de la nitrate cancrinite

Voies de synthèse	NaNO ₃ (mol)	NaOH (mol)	Al ₂ O ₃ .Na ₂ O (mol)	Na ₂ SiO ₃ (mol)	Si Sol. Alcaline (mL)	SiO ₂ pur (mol)	H ₂ O (mL)
Expérience A [127]	0,16	0,27	0,02	0,04	-	-	80
Expérience B	0,16	0,27	0,02	-	-	0,04	80
Expérience C	0,16	-	0,02	-	16	-	10

Trois synthèses ont donc été réalisées avec différents précurseurs de silicium: l'une utilisant le silicate de sodium (servant de référence : expérience A), l'une utilisant la silice (issue du traitement acide des MCA : expérience B) et une dernière utilisant la solution alcaline (issue du traitement en milieu basique des MCA contenant une amphibole: expérience C) et qui comporte du silicium dissout (sous forme d'un silicate de sodium soluble). Pour les expériences A et B de la soude (NaOH, Sigma Aldrich) a été dissoute dans 70 mL d'eau distillée à l'aide d'une agitation magnétique. Dans le cas de l'expérience C, la soude n'a pas été utilisée car la solution alcaline utilisée comporte déjà une très grande proportion de sodium et permet d'obtenir un milieu suffisamment basique (milieu propice à la formation de zéolithe). Suite à cette étape le précurseur de silicium est ajouté à la solution de soude. Là encore, pour l'expérience C, cette étape n'est pas nécessaire car le silicium est déjà présent dans la solution alcaline (0.04 mol pour 16 mL de solution). Cette solution est alors agitée durant 1 heure à température ambiante. Cette étape permet d'assurer un mélange optimal des différentes phases. En effet, pour l'expérience B la silice pure ne possède pas la même réactivité que le silicate de sodium commercial (Na₂SiO₃.9H₂O, Sigma Aldrich) utilisé lors de l'expérience A. Finalement, le nitrate de sodium (NaNO₃, Sigma Aldrich) est ajouté à la solution obtenue (ou déjà prête pour l'expérience C) et mélangé jusqu'à l'obtention d'une phase homogène. En parallèle de ces étapes, la solution comportant le précurseur d'aluminium est préparée par dissolution de l'aluminate de sodium (Al₂O₃.Na₂O, Sigma Aldrich) dans 10 mL d'eau distillée. Deux solutions différentes sont ainsi obtenues puis mélangées dans une bouteille en verre. Après fermeture et l'agitation énergétique de cette bouteille un gel est obtenu instantanément. Un gel coloré est obtenu du fait de la légère coloration de la silice qui a servi comme précurseur. Comme énoncé précédemment, cette silice est pure à 99%, le pourcentage étant composé de trace de fer, calcium et soufre. Ceux sont ces traces qui donnent cette coloration. Un second lavage à l'acide nitrique (2 moles par litre) a été réalisé menant à l'obtention de silice pure à plus de 99,9 % et parfaitement blanche.

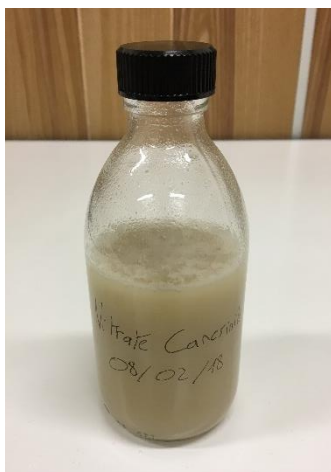


Figure IV.5 : Gel obtenu après le mélange des précurseurs servant à la synthèse de la nitrate cancrinite

Cette bouteille est placée à l'étuve à 90°C pendant 2 jours. Cependant il a été démontré [127] par diffraction des rayons X que la phase nitrate cancrinite apparaît au bout d'une heure seulement. Le gel obtenu après ces deux jours est ensuite filtré puis lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent un pH de 7. Le solide est ensuite séché à 90°C pendant 1 nuit à l'étuve. Afin de confirmer la phase obtenue une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les trois solides (Figure IV.6).

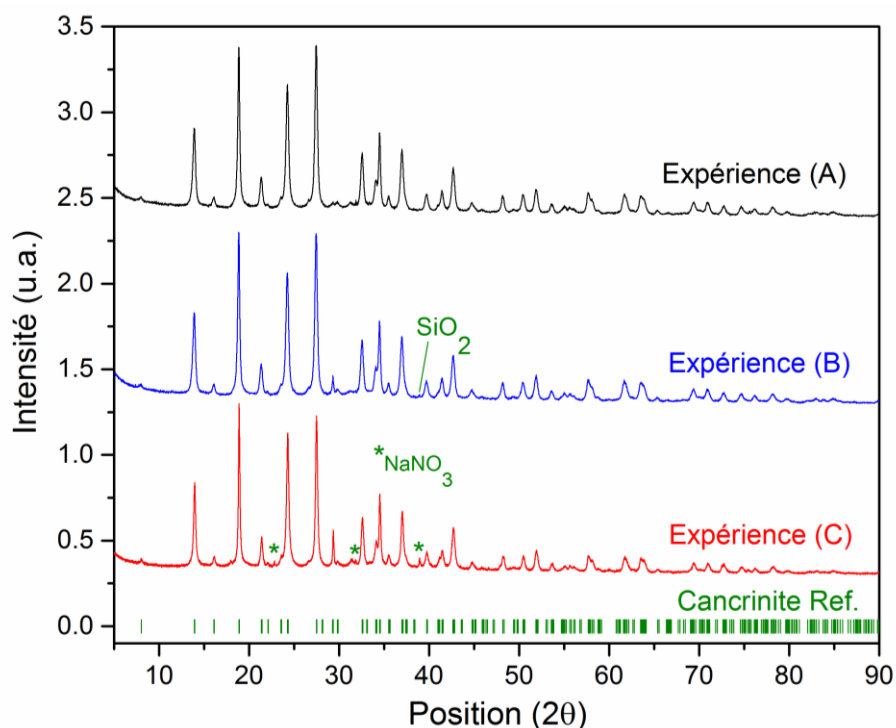


Figure IV.6 : Diffractogrammes RX des phases obtenues après les différentes synthèses

Cette figure nous montre que les trois expériences permettent d'obtenir la phase nitrate cancrinite. Cependant il faut noter la présence de certains pics d'impureté. Sur le diffractogramme de l'expérience C on constate la présence de pics correspondant au nitrate de sodium. Ces pics proviennent donc du nitrate de sodium qui a été ajouté lors de la synthèse en trop grande quantité. Ceci s'explique par l'utilisation de la solution alcaline qui contient une grande quantité de sodium, ce qui a dû fausser légèrement (au vu de la proportion entre les pics d'impuretés et les pics de la phase cancrinite) le calcul des quantités de matières à utiliser lors de la synthèse.

Suite à l'analyse DRX, une analyse MEB-EDS a été effectuée sur la poudre de la nitrate-cancrinite de l'expérience B. Cette expérience a été choisie car le composé obtenu ne présente que très peu d'impuretés, mais surtout car le traitement des déchets amiantés permet de produire une quantité de silice (pure) significativement plus importante, comparé aux quantités de solutions alcalines obtenues. En effet, lors de la prochaine partie les mesures d'adsorption vont demander une grande quantité de nitrate-cancrinite et donc une grande quantité de précurseurs de silicium. La Figure IV.7 nous montre que cette zéolithe semble posséder une structure filamenteuse orientée.

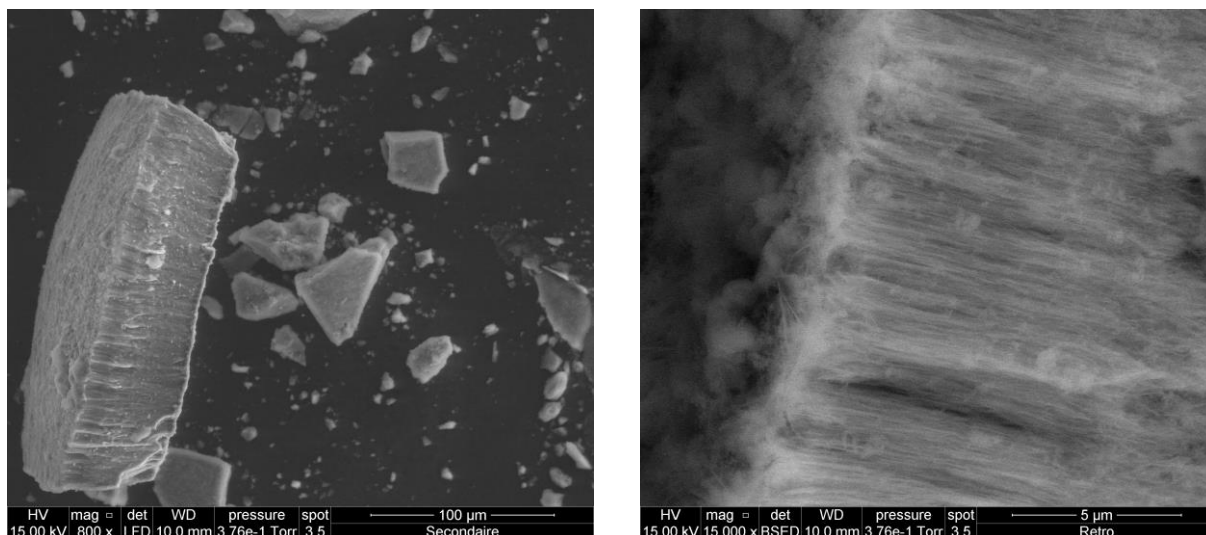


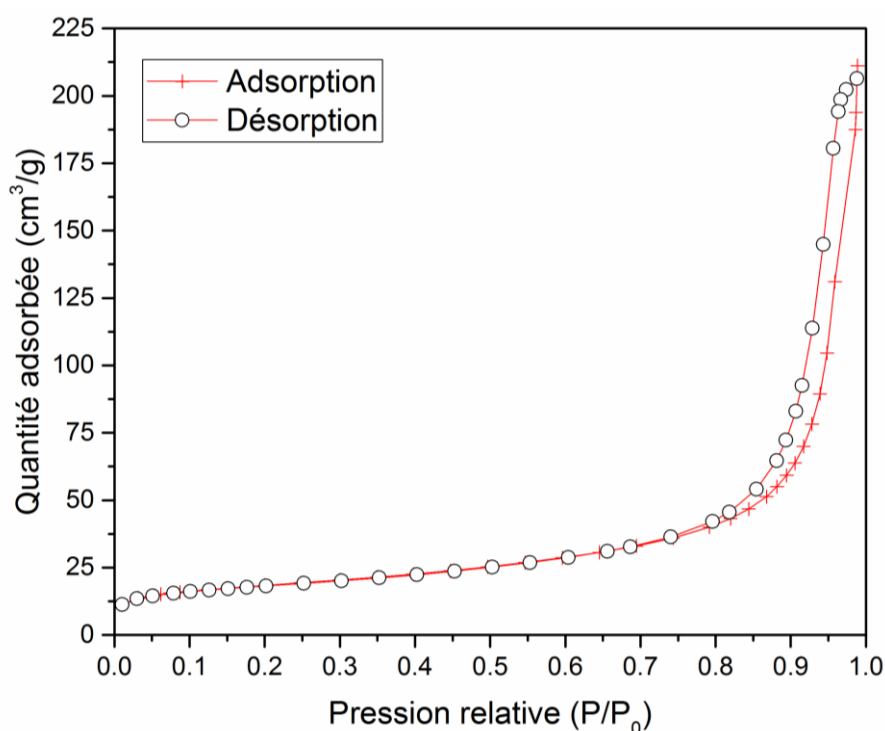
Figure IV.7 : Analyse MEB de la nitrate-cancrinite synthétisée selon l'expérience B

La composition chimique de cette poudre a ensuite été déterminée à l'aide de l'EDS sur différentes parties de l'échantillon. Le Tableau IV.7 montre que la poudre obtenue possède un ratio Si/Al très proche de 1 comme attendu.

Tableau IV.7 : Analyse EDS de la composition de la nitrate-cancrinite issue de l'expérience B (% atomique)

Atomes	Na (%)	Si (%)	Al (%)	O (%)	N (%)
Nitrate-cancrinite [127]	15,4	11,5	11,5	57,7	3,9
Expérience B	14,3(8)	10,5(3)	10,3(2)	63,9(7)	0,9(2)

Si l'on compare les résultats de l'expérience B avec ceux d'une nitrate cancrinite idéale, on remarque que l'on obtient plus d'oxygène qu'attendu et une plus faible quantité d'azote. On peut déjà supposer que dans la nitrate-cancrinite synthétisée, 3 groupements nitrate (NO_3^-) ont été remplacés par 3 hydroxyde (OH^-) et des molécules d'eau ; ce qui donnerait la formule générale suivante : $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{NO}_3)_{0,5} - \text{X H}_2\text{O}$. Il faudra attendre l'analyse structurale pour tirer des conclusions de ce résultat (présence d'OH dans la structure, etc.). Pour finir, une analyse d'adsorption/désorption a été réalisée sur la poudre de nitrate cancrinite broyée de l'expérience B. La Figure IV.8 nous montre la courbe obtenue avec l'azote utilisé comme gaz.

**Figure IV.8** : Mesure d'adsorption/désorption de la nitrate-cancrinite B

Cette figure nous montre que nous sommes en présence d'un solide mésoporeux (Cf. Chapitre II). La méthode BET montre que cette zéolithe possède une surface spécifique de $63,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur reste faible car d'après le seul résultat de mesure d'adsorption trouvé dans la

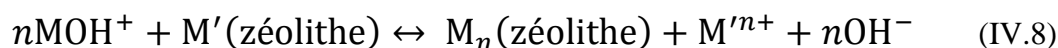
littérature il est possible d'obtenir une cancrinite (carbonate-cancrinite) possédant une surface spécifique de 278,9 m²/g [131]. Ceci peut être expliqué par la présence d'eau dans les pores de la structure cancrinite entraînant une diminution de la porosité.

IV.3.3 : Mesure d'adsorption

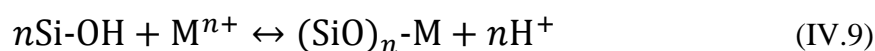
Afin de déterminer le potentiel d'adsorption de la nitrate-cancrinite, des mesures d'adsorption ont été réalisées sur différents métaux lourds. Cette partie va d'abord commencer par un rappel des différents principes d'adsorption avec les différents modèles qui les composent.

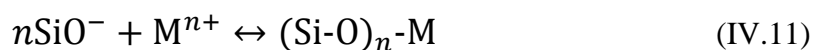
Principe d'adsorption : Mécanisme, cinétique et isothermes (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich)

Au cours de ces dernières années, l'adsorption de métaux lourds (cations) par différentes zéolites a été largement étudiée. Cependant, les études divergent quant aux mécanismes permettant d'expliquer cette adsorption. La plupart des études [126, 132-141] qui ont été menées tendent à dire que le processus d'adsorption est considéré comme un échange entre les cations métalliques (en solution) et certains cations présents dans la structure de la zéolite (Equation IV.8) [131].



Avec M'(zéolithe) le cation présent dans la zéolite avant l'adsorption (le plus souvent Na⁺ ou Ca²⁺) et MOH⁺ l'ion monohydroxyde du cation métallique divalent (M²⁺) en solution. Des essais seront aussi réalisés dans la partie suivante avec un cation trivalent. D'un autre côté, d'autres études [142-144], qui restent minoritaires, ont également proposé que l'adsorption des cations métalliques était due à une réaction avec la surface des zéolites qui est composée de groupes hydroxyles terminaux. La combinaison entre les charges négatives de ces groupements hydroxyles avec les charges positives des cations métalliques expliquerait alors l'absorption et non plus l'adsorption de ces cations. Les équations IV.9-10-11 représentent les différentes réactions de surface envisagées par ces études.





Si l'on en croit ces trois équations, une diminution du pH devrait être observée par libération de protons dans le milieu, lors de l'adsorption des métaux lourds. Cependant il a été montré qu'une augmentation du pH apparaît lors du processus d'adsorption ce qui implique la libération de groupements hydroxyles dans le milieu. Ce résultat expérimental confirme donc la théorie de l'échange cationique décrit par l'équation IV.8 en mettant en jeu un phénomène d'adsorption. Cette augmentation du pH sera alors à mesurer lors des différentes adsorptions des métaux. En effet, afin de n'étudier que le phénomène d'échange ionique au sein de la zéolithe il est important de travailler à un pH inférieur au pH de précipitation des hydroxydes des différents ions étudiés, sinon les résultats sont faussés par la précipitation des hydroxydes. Les pH de précipitation des ions ont été calculés à l'aide des pKs théoriques de la même manière que dans la première partie de ce chapitre avec:

- Plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$: pKs = 15,5
- Strontium $\text{Sr}(\text{OH})_2$: pKs = 3,6
- Yttrium $\text{Y}(\text{OH})_3$: pKs = 22

La figure IV.9 donne l'évolution de la solubilité de ces trois hydroxydes en fonction du pH.

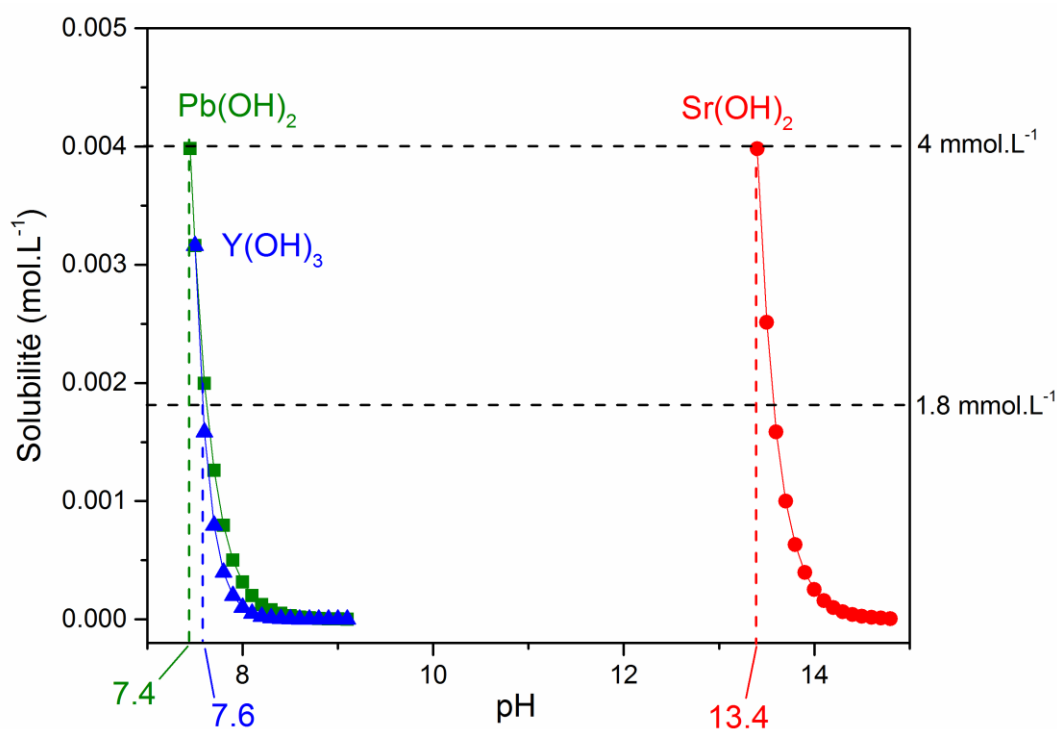


Figure IV.9 : Courbe de solubilité des hydroxydes en fonction du pH

Pour les concentrations maximales qui seront utilisées pour les mesures d'adsorptions, le pH ne devra pas dépasser 7,6 pour l'yttrium, 7,4 pour le plomb et 13,4 pour le strontium.

Avant de tracer les différents isothermes d'adsorption, des expériences permettant de déterminer la cinétique d'échange des cations ont été menées. Ces expériences servent à connaître la durée minimale des échanges permettant d'atteindre l'équilibre : point où l'adsorption maximale de la zéolithe est atteinte. De plus la modélisation mathématique des résultats permet de proposer un processus d'échange des ions. En effet, selon la littérature [138, 145, 146], les équations du pseudo-premier ordre (IV.12) de Lagergren [147] et du pseudo-second ordre (IV.13) [30] permettent de modéliser la cinétique d'adsorption des cations par une zéolithe. Les deux équations ci-dessous sont présentées sous leur forme non-linéarisée et linéarisée [148-150].

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{ou} \quad \ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln(Q_{eq}) - k_1 t \quad (\text{IV.12})$$

$$Q_t = \frac{Q_{eq}^2 k_2 t}{1 + Q_{eq} k_2 t} \quad \text{ou} \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t \quad (\text{IV.13})$$

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V \quad (\text{IV.14})$$

Avec Q_{eq} et Q_t (mmol.g^{-1}) les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , C_0 et C_{eq} (mmol.L^{-1}) les concentrations en ions à l'équilibre et à l'instant t , t (min) le temps, k_1 (min^{-1}) la constante de vitesse du pseudo-premier ordre et k_2 ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) la constante de vitesse du pseudo-second ordre. Les valeurs des coefficients de corrélation de régression linéaire de ces deux modèles seront comparées afin de déterminer quel est le modèle le plus adapté. Pour la cinétique du pseudo-premier ordre, la valeur $(Q_{eq})_{exp}$ sera déterminée lorsque le palier d'adsorption sera atteint.

Les isothermes d'échanges des cations peuvent être décrits mathématiquement à l'aide de deux modèles : celui de Langmuir [151] et celui de Freundlich [152].

Le modèle de Langmuir décrit de manière quantitative la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface externe de l'adsorbant. D'après le modèle une fois cette couche formée, plus aucune adsorption n'a lieu (homogénéité de la couche). Il représente ainsi la distribution, à l'équilibre, des ions métalliques entre la phase liquide et la phase solide. Ci-

dessous, les équations IV.15 et IV.16 représentent la forme non-linéaire et linéaire du modèle de Langmuir.

$$Q_{eq} = \frac{Q_0 K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (IV.15)$$

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L Q_0 C_{eq}} + \frac{1}{Q_0} \quad \text{ou} \quad \frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_0} \quad (IV.16)$$

Avec Q_{eq} (mmol.g⁻¹) la quantité d'ions adsorbés par gramme de zéolithe, C_{eq} (mmol.L⁻¹) la concentration de la solution contenant les ions à l'équilibre, Q_0 (mmol.g⁻¹) la quantité maximale d'ions adsorbables par gramme de zéolithe et K_L (mmol.L⁻¹) la constante d'adsorption à l'équilibre qui est directement reliée à l'affinité des sites où sont adsorbés les ions, m la masse de cancrinite et V le volume de la solution.

Le modèle de Freundlich diffère de celui de Langmuir car il se réfère à l'hétérogénéité des couches. Ce qui signifie qu'il prend en compte la rugosité de la surface et les différents groupes fonctionnels présents sur la zéolithe qui possèdent donc une énergie d'adsorption différente selon les endroits. Les équations IV.17 et IV.18 représentent la forme non-linéaire et linéaire du modèle de Freundlich.

$$Q_{eq} = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (IV.17)$$

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (IV.18)$$

Avec K_f (mmol.g⁻¹) la constante de Freundlich qui relate de la quantité maximale d'ion adsorbable par gramme de zéolithe (cette constante dépend de la température) et n la constante qui définit si l'adsorption est favorable ou non (si $1/n$ inférieur à 1, l'adsorption est favorable).

Résultats d'adsorption :

Afin de déterminer la capacité d'adsorption de la nitrate-cancrinite synthétisée à partir du traitement des déchets contenant de l'amiante, la cinétique d'adsorption de trois cations métalliques a été mise en place. Comme nous le verrons par la suite les trois cations qui ont été choisis présentent chacun des caractéristiques différentes (charges, rayons, solubilités, etc.). De plus, l'adsorption de ces ions dans des eaux polluées représente un enjeu majeur d'un point de

vue écologique. Pour mettre en place ces cinétiques d'adsorption, 500 mL de solution ont été préparés à l'aide de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Sigma Aldrich), de nitrate de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Sigma Aldrich) et de nitrate d'yttrium ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, Sigma Aldrich). Pour avoir des résultats comparables, les concentrations ont été établies afin d'obtenir une force ionique égale (Equation IV.19) à 8 meq.L^{-1} .

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (\text{IV.19})$$

Avec I (meq.L^{-1}) la force ionique, C_i (mmol.L^{-1}) la concentration de l'ion et z_i la charge de l'ion.

Pour cela les trois solutions ont été préparées afin d'obtenir 4 mmol.L^{-1} de plomb (Pb^{2+}) et de strontium (Sr^{2+}) et seulement de $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour l'yttrium (Y^{3+}). Une masse de 0,5 gramme de nitrate cancrinite a été ajoutée ($C = 1 \text{ g/L}$) à chacune des solutions qui ont ensuite été agitées magnétiquement à une vitesse de 400 rpm à une température de 23°C (température ambiante). Des prélèvements de 2 mL ont été effectués par intervalle de temps afin de les analyser en ICP-MS (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Evolution de la concentration en ions en solution en fonction du temps de contact avec la zéolithe

Temps de contact (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Pb^{2+} (mmol.L^{-1})	3,74	3,20	2,91	2,98	3,00	2,97	3,00	2,98	2,85
Sr^{2+} (mmol.L^{-1})	3,97	3,81	3,66	3,67	3,81	3,43	3,76	3,85	3,95
Y^{3+} (mmol.L^{-1})	2,04	1,78	1,77	1,77	1,72	1,77	1,65	1,65	1,76

Un premier graphe (Figure IV.10) a été tracé afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Pour le plomb et l'yttrium, cette figure montre que l'équilibre est atteint au bout d'une heure de contact entre la zéolithe et la solution.

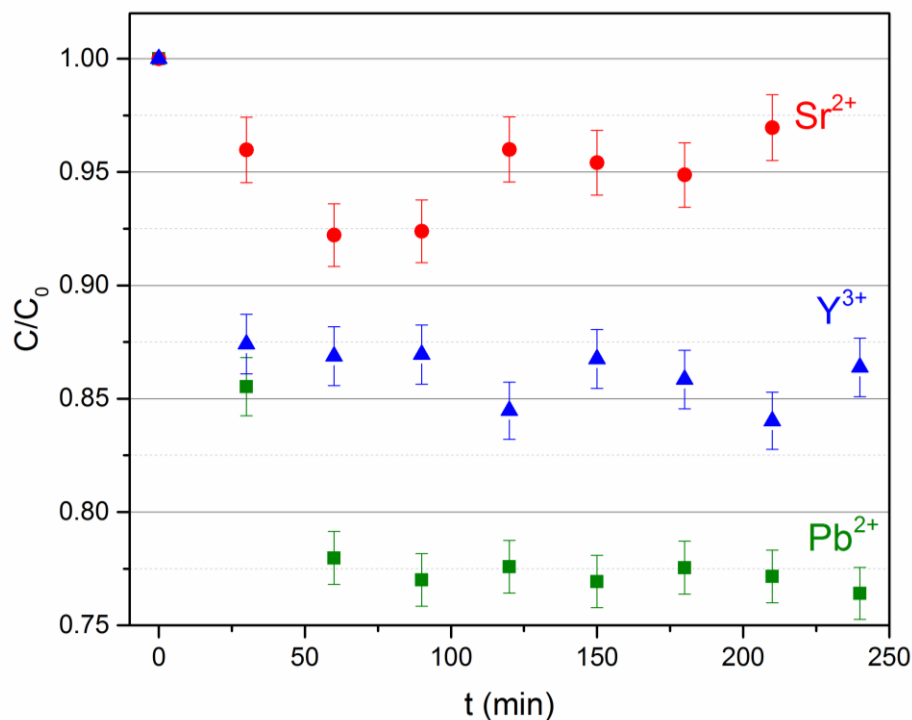


Figure IV.10 : Evolution relative de la concentration des cations en solution en fonction du temps

Pour le strontium, les résultats obtenus ne semblent pas assez fiables pour déterminer le temps d'équilibre. Pour ce cation le temps d'équilibre supposé sera le même que pour le plomb et l'yttrium.

La Figure IV.11 montre l'évolution du pH en fonction du temps de contact entre la solution contenant les ions métalliques et la zéolithe. Durant les 10 premières minutes, le pH des solutions va augmenter très rapidement du fait de la forte libération d'hydroxyde (Cf. Partie III.2.1) et donc de la forte adsorption des cations métalliques. On constate ensuite que le pH augmente de moins en moins vite jusqu'à atteindre un palier au bout d'une heure de réaction. Ces observations laissent alors penser que la réaction est du pseudo-ordre 2 : plus la concentration en cations dans la solution diminue et plus l'adsorption ralentit. De plus la figure 6 montre, elle aussi, que l'équilibre est atteint au bout d'une heure pour les trois cations. Cette information sera utilisée lors du tracé des isothermes d'adsorption. Il a été démontré [145] que pour une zéolithe donnée, un pH proche de 7 permet une adsorption optimale. Pour cette étude, il a été choisi que le pH ne serait pas régulé (ajout d'acide et/ou d'une base) afin de maintenir constante la force ionique. De plus, la figure IV.11 montre que les pH de précipitation des différents cations ne sont pas atteints ($Pb^{2+} = 7-8$, $Sr^{2+} = 14$ et $Y^{3+} = 7-8$) pour ces conditions de réaction.

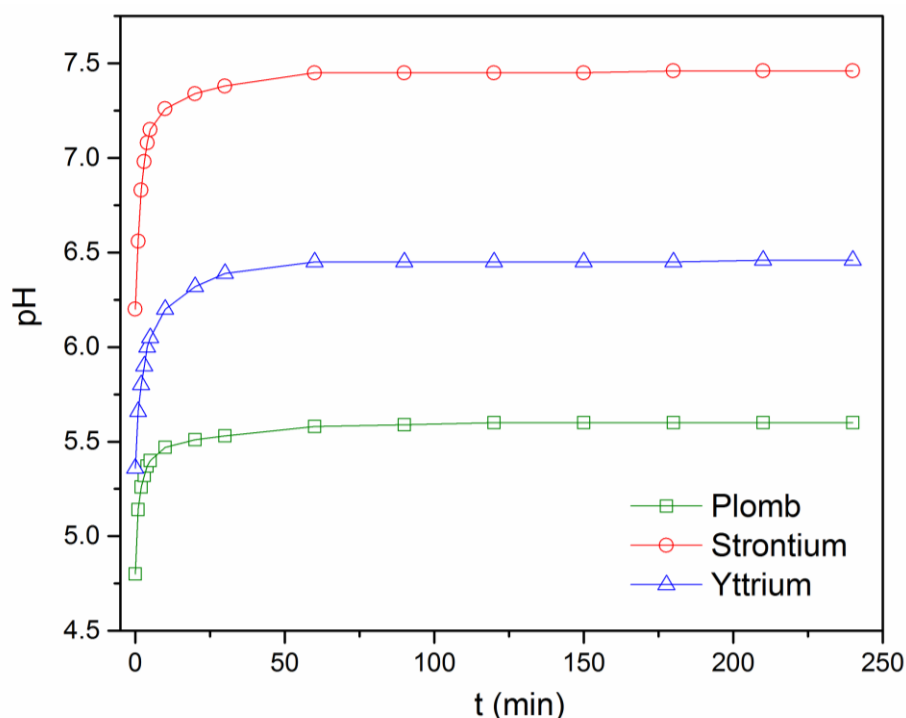


Figure IV.11 : Evolution du pH en fonction du temps lors de l'adsorption des cations métalliques

Selon l'équation (IV.8), lors de l'adsorption d'un cation : un groupement hydroxyde est libéré. La Figure IV.11 montre l'évolution du pH qui permet de dire que celui-ci augmente de 0,8, 1,2 et 1,1 pour l'adsorption du plomb, de l'yttrium et du strontium respectivement. Selon cette hypothèse de mécanisme l'évolution du pH dans le temps devrait être en relation avec l'adsorption du cation en solution. Si l'on prend l'exemple de l'adsorption du plomb, le Tableau IV.8 montre une diminution de la concentration en Pb^{2+} avec le temps de contact avec la zéolithe. A $t = 0s$, la concentration initiale est de $3,74 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; à $t = 240mn$ la concentration est de $2,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il y a donc eu une diminution de la concentration en Pb^{2+} de $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Selon l'hypothèse d'échange (équation 14), la zéolithe aurait dû libérer la même quantité d'ions hydroxydes. Le pH d'une solution $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions hydroxyde est de 10,95 La différence entre cette valeur théorique et la valeur expérimentale énoncée plus haut pourrait être expliquée par un effet tampon de la zéolithe. Afin d'étudier cette hypothèse, un test a été mené sur la nitrate cancrinite. Pour cela 0,5g de zéolithe a été ajouté dans un volume de 500 mL d'eau distillée ($[C] = 1 \text{ g/L}$). Puis, 0,5 mmole de soude (diluée dans 25 mL) a été ajoutée (dans 500 mL) afin de simuler la libération d'1 mmole (par litre) d'hydroxyde en

solution. Le pH d'une solution $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions hydroxyde étant de 11. La Figure IV.12 présente l'évolution du pH en fonction de la quantité d'hydroxyde ajouté.

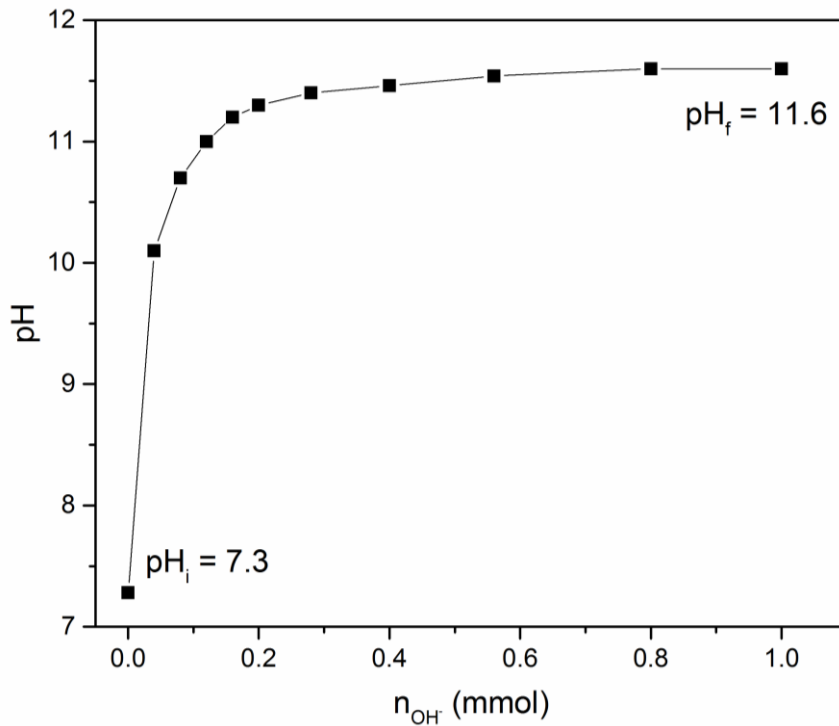
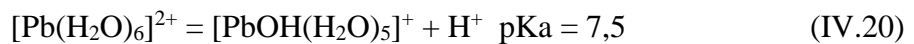


Figure IV.12 : Courbe d'évolution du pH de la nitrate-cancrinite dans l'eau distillée en fonction de l'ajout d'ions hydroxydes

On observe une augmentation du pH jusqu'à une valeur de 11,6 (valeur légèrement trop élevée), ce qui montre que la zéolithe n'a aucun effet tampon.

L'augmentation de pH observée lors de l'adsorption du plomb, pourrait être expliquée par les propriétés acido-basiques des cations hydratés en solution [153]. Si l'on prend l'exemple du plomb on a :



Nous sommes dans le cas d'acide faible ($pK_a = 7,5$) avec une faible concentration ($C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), il est donc nécessaire de résoudre l'équation du second degré :

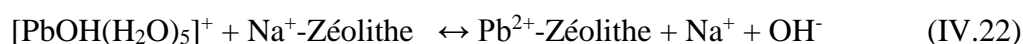
$$[H_{aq}^+] = \frac{K_a}{2} \times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \times C_0}{K_a}} - 1 \right) \quad (IV.21)$$

Pour les concentrations initiale et finale en $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, on obtient :

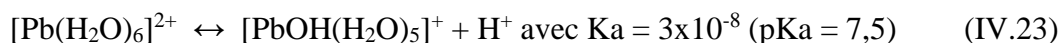
$$C(t = 0\text{s}) = 3,73 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{pH}_0 = 4,96$$

$$C(t = 240\text{s}) = 2,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{pH}_{240} = 5,02$$

Pour $t=0\text{s}$ le pH calculé (4,96) est assez proche de la valeur expérimentale de 4,8. Par contre, la valeur observée pour $t=240\text{s}$ (pH= 5,6) ne correspond pas au pH calculé ci-dessus (5,02) par la mise en jeu uniquement de la propriété acido-basique de l'ion $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ restant en solution. La variation de pH calculés est de 0,06 unité pH alors que l'on observe une variation de 0,9 unité pH. Il faut également tenir compte de la libération d'un ion OH^- lors de l'adsorption selon :



La libération des ions hydroxyde en solution entraîne une modification du pH de la solution. Avec une concentration totale en Pb^{2+} à $t=240\text{s}$ de $2,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'échange avec la zéolithe a donc généré : $(3,73-2,85) \times 10^{-3} = 0,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ion OH^- en solution. L'équilibre acido-basique géré par les ions $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$ est donc modifié par neutralisation des ions H^+ de cet équilibre.



Dans cette hypothèse, le déplacement de l'équilibre acido-basique génère une concentration en base conjuguée de $[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = 0,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en acide conjugué de $(2,85-0,88) \times 10^{-3} = 1,97 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas on est alors en présence d'une solution contenant un mélange d'acide et de base conjuguée et la formule d'Henderson s'applique selon : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{B}]/[\text{Ac}]$, soit $\text{pH} = 7,5 + \log 0,88/1,97 = 7,15$. Cette valeur calculée est trop élevée par rapport à la valeur mesurée (5,6). A ce stade d'analyse, on pourrait supposer que le plomb précipite sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en limitant l'augmentation du pH car les conditions de pH sont proches des conditions de précipitation de l'hydroxyde. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution de la concentration en ions sodium serait un paramètre à mesurer pour préciser encore le phénomène d'échange. Cette évolution n'a, pour le moment, pas encore été mesurée mais elle devrait permettre d'expliquer totalement la variation de pH observée lors du contact de la zéolithe avec la solution contenant des ions $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$. Les caractérisations ci-dessous menée par MEB-EDS nous permettront de conclure sur la présence ou non de l'hydroxyde de plomb.

Tableau IV.9 : Analyse EDS des poudres obtenues après adsorption des cations métalliques (%atom).

Atomes	Na (%)	Si (%)	Al (%)	O (%)	N (%)	M^{x+} (%)
Nitrate cancrinite	14,3(8)	10,5(3)	10,3(2)	63,9(7)	0,9(2)	-
Nitrate cancrinite - Pb	12,0(5)	14,1(9)	13,5(6)	58,2(9)	0,7(2)	1,6(1)
Nitrate cancrinite - Sr	13,7(6)	13,7(9)	13,0(8)	58,1(9)	0,5(3)	0,9(2)
Nitrate cancrinite - Y	12,5(8)	15,4(9)	14,3(9)	56,4(9)	0,8(3)	0,7(1)

Toutes les analyses ont été réalisées de façon statistique (nombre important de points). Aucune analyse ponctuelle n'a révélé la présence d'hydroxyde, ce qui démontre que les cations sont adsorbés dans la structure de la zéolithe ; il n'y a pas de co-précipitation. Le Tableau IV.9 vient confirmer que le plomb est le cation plus adsorbé suivi par le strontium puis l'yttrium comme les essais d'adsorption l'ont montré plus haut. On constate aussi que plus ces cations sont adsorbés et moins la zéolithe contient de sodium. Ceci, vient confirmer à nouveau les premières hypothèses concernant l'échange de cations entre la solution et la zéolithe. Si l'on tient compte de l'erreur relative de l'EDS l'équation (1) est confirmée. De plus grâce à cette analyse il est possible de remonter à la quantité de cations adsorbée par gramme de zéolithe. Pour le plomb ce calcul donne $0,8 \text{ mmol.g}^{-1}$, $0,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le strontium et $0,33 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'yttrium. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux établis à l'aide de l'isotherme de Freundlich.

Les Figures IV.13 et IV.14 nous montrent les résultats des cinétiques obtenues pour les trois ions selon les deux modèles présentés plus haut.

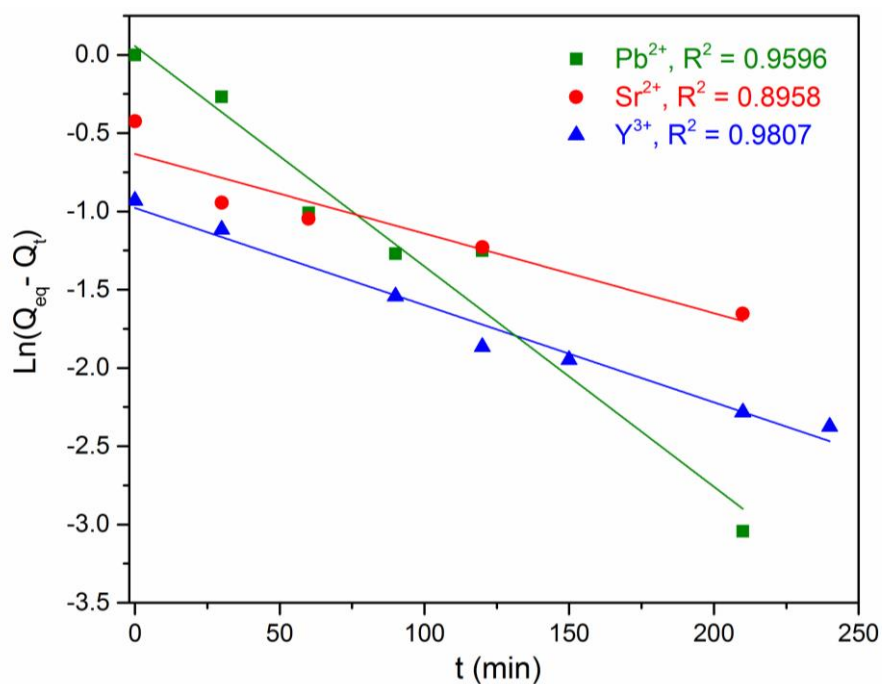


Figure IV.13 : Cinétique du pseudo-premier ordre des ions plomb(II), strontium(II) et l'yttrium(III)

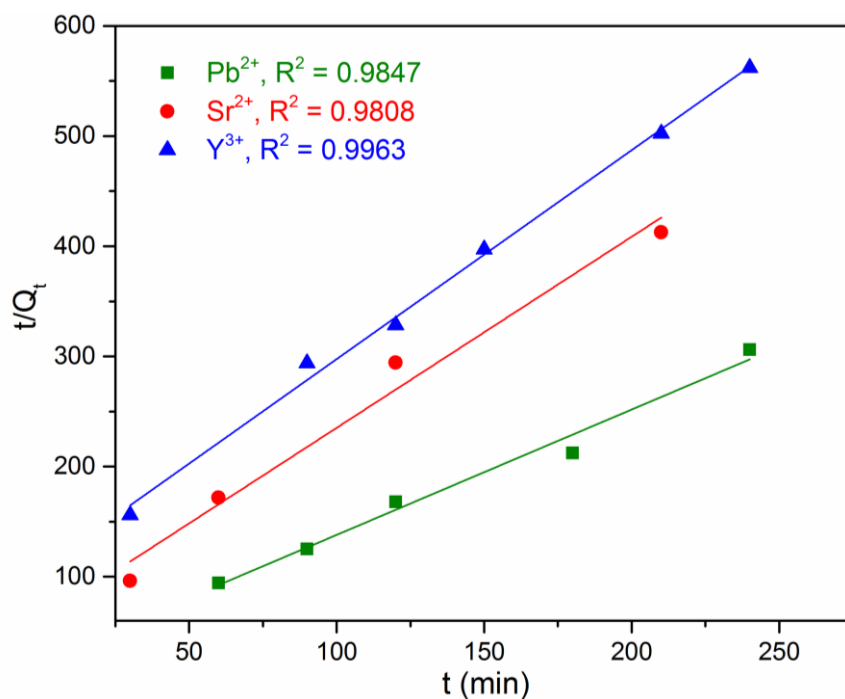


Figure IV.14 : Cinétique du pseudo-second ordre des ions plomb(II), strontium(II) et l'yttrium(III)

L'analyse de ces deux figures montre que le modèle de cinétique du pseudo-second ordre représente le mieux le processus d'adsorption des métaux lourds par la zéolithe. En effet, les valeurs des coefficients de détermination R^2 de cet ordre sont plus proches de 1 que pour le modèle du pseudo-premier ordre (Tableau IV.10). Cela signifie que le taux d'adsorption est proportionnel à la concentration des ions métalliques au carré.

Tableau IV.10 : Paramètres de la cinétique d'adsorption des cations métalliques par la nitrate-cancrinite

Cations	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	$(Q_{eq})_{exp}$	$(Q_{eq})_{calc}$	k_1	R^2	$(Q_0)_{calc}$	k_2	R^2
Pb^{2+}	1	1,06	0,0141	0,9596	0,88	0,0535	0,9847
Sr^{2+}	0,6	0,53	0,0051	0,8958	0,58	0,0488	0,9808
Y^{3+}	0,45	0,38	0,0062	0,9809	0,53	0,0334	0,9963

Les constantes de cinétique k_2 des différents cations (Tableau IV.10) montrent que le plomb est le cation le plus rapidement adsorbé ($k_2 = 0,0535 \text{ g.mmol}^{-1}.\text{min.}^{-1}$) suivi par le strontium ($k_2 = 0,0488 \text{ g.mmol}^{-1}.\text{min.}^{-1}$) puis par l'yttrium ($k_2 = 0,0334 \text{ g.mmol}^{-1}.\text{min.}^{-1}$). On constate aussi que le plomb est le cation possédant le taux d'adsorption le plus élevé ($Q_0 = 0,88 \text{ mmol.g}^{-1}$) suivi par le strontium ($Q_0 = 0,58 \text{ mmol.g}^{-1}$) puis par l'yttrium ($Q_0 = 0,53 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ces affirmations seront vérifiées et expliquées dans la suite de cette partie.

Suite à cette étude de cinétique, d'autres mesures d'adsorption ont été réalisées afin de tracer des isothermes. Pour cela, des solutions à différentes concentrations en cations ont été préparées : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 mmol.L^{-1} en plomb et strontium et 0,2, 0,6, 1,0, 1,4 et 1,8 mmol.L^{-1} en yttrium. Afin de garder une force ionique de 8 meq.L^{-1} une quantité de nitrate de sodium solide (NaNO_3 , Sigma Aldrich) a été ajoutée dans les solutions le nécessitant. Pour ces expériences, une concentration de 0,5 g.L^{-1} de cancrinite a été choisie afin de saturer complètement la zéolithe. De plus, un temps de réaction de 5 heures a été fixé afin de dépasser amplement le point d'équilibre d'adsorption. Les solutions ont été placées dans des bouteilles fermées sur une plaque d'agitation (mécanique) à une température de 23°C (température ambiante). Le pH des solutions a été mesuré avant et après la réaction afin de vérifier que les pH de précipitation des cations ne sont pas atteints durant la réaction.

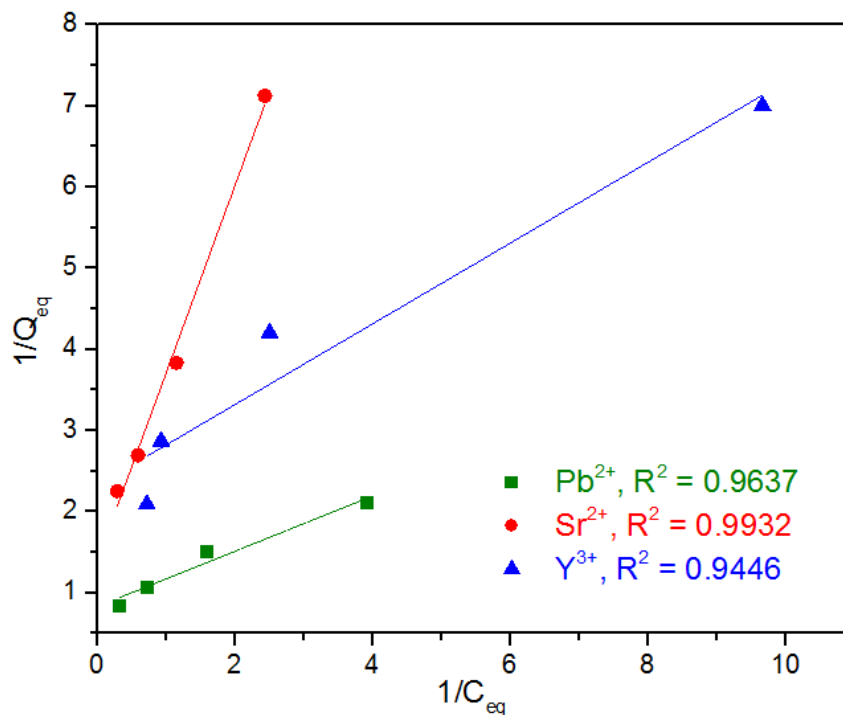


Figure IV.15 : Isothermes de Langmuir des cations métalliques sur la nitrate-cancrinite

La Figure IV.15 nous montre les isothermes des trois cations modélisés selon Langmuir. Les coefficients de corrélation de régression linéaire (R^2) montrent que seul le strontium semble correspondre à ce modèle. En effet, les coefficients obtenus pour le plomb et l'yttrium sont trop faibles. Par contre, la Figure IV.16 nous montre que les isothermes de Freundlich semblent mieux adaptés pour les ions plomb et yttrium et non pour le strontium. D'après certaines études [145, 146], l'adsorption de cations métalliques par des zéolithes peut être modélisée à l'aide des équations de Freundlich. Pour notre cas, l'hypothèse est qu'il manque certaines mesures d'adsorption à d'autres concentrations afin de réellement écarter un modèle ou un autre. Ces expériences seront d'ailleurs réalisées ultérieurement à cette thèse. Cependant, la tendance semble indiquer que le meilleur modèle est celui de Freundlich. Ce qui voudrait dire que l'énergie de surface de la nitrate-cancrinite est hétérogène et donc qu'à cette surface les sites de liaisons les plus forts (thermodynamiquement plus favorable) sont occupés en premier et que la force de liaison diminue avec le degré croissant d'occupation des sites.

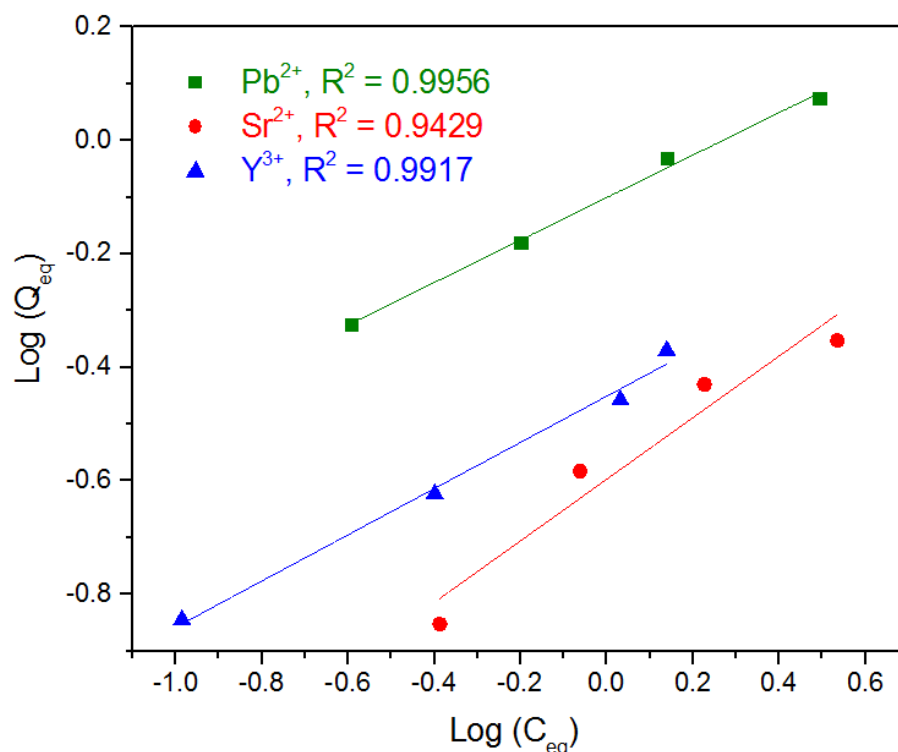


Figure IV.16 : Isothermes de Freundlich des cations métalliques sur la nitrate-cancrinite

Le Tableau IV.11 montre les différents paramètres des modèles obtenus à l'aide des équations des droites des isothermes. Les constantes K_F de Freundlich des différents métaux confirment que le plomb est le cation pouvant être le plus adsorbé ($0,905 \text{ mmol.g}^{-1}$) suivi par le strontium¹⁶ ($0,637 \text{ mmol.g}^{-1}$) puis par l'yttrium ($0,550 \text{ mmol.g}^{-1}$).

Tableau IV.11 : Paramètres des isothermes en fonction des cations échangés par la nitrate-cancrinite

Cations	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	Q_0	K_L	R_L	R^2	K_F	n	R^2
Pb^{2+}	1,207	2,432	0,01	0,9637	0,905	2,672	0,9956
Sr^{2+}	0,431	4,668	0,06	0,9932	0,637	2,455	0,9429
Y^{3+}	0,720	0,601	0,51	0,9446	0,550	1,842	0,9917

Par ailleurs, les coefficients n obtenus confirment que l'adsorption des cations par la zéolithe est favorable surtout pour le plomb et le strontium (n supérieur à 1). Malgré les faibles R^2

¹⁶ Résultat non confirmé du fait du faible coefficient de corrélation obtenu

obtenus pour le plomb et l'yttrium, les constantes R_L du modèle de Langmuir montre que l'adsorption est souhaitable pour l'yttrium ($0 < R_L < 1$) et très favorable pour le strontium et le plomb (R_L proche de 0).

Afin d'expliquer ces résultats, le tableau 8 nous présente différentes caractéristiques des trois cations étudiés. Pour rappel ces résultats montrent que le plomb est l'ion le plus absorbé suivi par le strontium puis l'yttrium. La constante K_f représente le « Maximum Exchange Level » ou « MEL » des différents cations exprimé en mmol.g^{-1} .

Tableau IV.12 : Paramètres de Freundlich calculés et tailles des cations [154-156]

Cations	K_F (mmol.g^{-1})	n	R^2	Rayons	Rayons	d_c (C.m^{-3})
				ioniques (nm)	ioniques hydratés (nm)	
Pb^{2+}	0,905	2,672	0,9956	0,119	0,401	1,19
Sr^{2+}	0,637	2,455	0,9429	0,113	0,412	1,09
Y^{3+}	0,550	1,842	0,9917	0,092	-	-

Il faut savoir que le MEL des zéolithes va dépendre, en général, de trois paramètres : la densité de charge des cations adsorbés d_c , les sites d'échanges et la taille des pores de la zéolithe et la température d'équilibre. Dans notre cas, la température et la taille des pores de la zéolithe sont les mêmes pour tous les essais. Le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer les différentes valeurs de MEL est la densité de charge des cations. Cette densité de charge est décrite par la relation suivante entre l'électrovalence et la taille des cations [157] :

$$d_c = \frac{3Q}{4\pi r^3} \quad (\text{IV.24})$$

Avec d_c la densité de charge du cation, Q la charge du cation en Coulomb et r le rayon du cation hydraté en mètre. Puisque les cations n'ont pas tous la même valence (+2 pour le plomb et le strontium et +3 pour l'yttrium), il sera possible de comparer le plomb et le strontium uniquement d'après le rayon des cations hydratés. Dans le cas de l'yttrium le calcul de la densité de charge sera effectué afin de le comparer à celle du plomb et du strontium. Il a été établi que l'eau était attirée par les cations chargés positivement du fait de sa nature dipolaire et la présence de doublets électroniques non liants sur l'atome d'oxygène. Les molécules d'eau vont ainsi venir former une coquille ou sphère autour du cation, on parle de cation hydraté. Les cations de

métaux lourds sont présents sous forme d'ions complexes hexa-aqua avec six molécules d'eau environnantes dans en solution aqueuse [137]. Ces cations hydratés vont alors s'échanger avec les cations échangeables de la zéolithe. Le Tableau IV.12 indique les rayons des cations hydratés et non-hydratés. Ces données viennent confirmer le fait que le plomb présente un MEL plus élevé du fait qu'il possède un rayon hydraté plus petit que celui du strontium. La densité de charge du plomb est alors plus élevée que celle du strontium.

Pour l'yttrium, aucune donnée fiable donnant son rayon ionique hydraté n'a pu être trouvée. La comparaison avec les deux autres cations utilisant la densité de charge n'a donc pas pu être réalisée.

Tableau IV.13 : Tableau de comparaison des MEL et CEC entre différentes zéolithes.

Cations	Zéolithe	Composition	CEC (meg.g ⁻¹)	MEL (mmol.g ⁻¹)	Littérature
Pb ²⁺	Natural clinoptilolite	Na _{3,6} K _{1,5} Ca _{2,8} (Al _{7,8} Si _{27,4} O ₇₂)·27.8H ₂ O	-	0,42	[139]
	Na-Clinoptilolite	Na _{7,3} Si ₂₉ Al ₇ O ₇₂ ·23.9H ₂ O	2,22	0,82	[158]
	Na-P1	Na ₆ Al ₁₄ Si ₄ O ₂₄ ·4H ₂ O	1,66	0,34	[134]
	Na-Y	Na ₅₈ Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄ ·260H ₂ O	-	0,50	[159]
	Ca-alginate	-	-	2,01	[160]
	Carbonate cancrinite	Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	9,19	2,13	[131]
Sr ²⁺	Zéolithe A	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ ·27H ₂ O	0,55	-	[161]
	Chabazite	Na ₄ Al ₈ Si ₄ O ₂₄ ·13H ₂ O	0,39	-	[161]
	Zéolithe P	Na ₆ Al ₁₂ Si ₁₀ O ₂₆ ·15H ₂ O	2,32	1,84	[162]
Y ³⁺	-	-	-	-	-

Le Tableau IV.13 répertorie les MEL et CEC de plusieurs zéolithes issues de différentes études. Si l'on compare les valeurs des MEL obtenues avec la nitrate-cancrinite synthétisée (0.905 mmol.g⁻¹) avec ceux de la littérature on constate que les résultats obtenus sont dans la moyenne supérieure. Cependant si l'on compare avec les résultats de la carbonate-cancrinite, on s'aperçoit que la valeur du MEL est divisée par un facteur 2. Une première explication serait que la nature des anions constituant la cancrinite (nitrate, carbonate, etc.) joue un rôle dans la capacité d'adsorption de celle-ci. Mais pour le moment cette hypothèse n'a pour le moment pas

encore été étudiée dans la littérature. Deuxièmement les mesures BET ont montré que la surface spécifique de la nitrate-cancrinite synthétisée à partir de silice est presque 5 fois inférieure à celle de la carbonate-cancrinite de l'étude citée dans le tableau. Pour le strontium et l'yttrium, peu ou pas de résultats ont été trouvés afin d'établir une comparaison ayant un sens. Ce tableau présente aussi les différentes valeurs de « Capacité d'Echange Cationique » ou « CEC » de plusieurs zéolithes. Du fait de son ratio Si/Al de 1 ainsi que de la taille des pores (Cf. Partie 3,3) la structure cancrinite possède une valeur de CEC théorique particulièrement élevée (9,19 meq.g⁻¹).

IV.3.4 Etude structurale

Suite aux études d'adsorption développées dans la partie précédente, une étude structurale a été menée afin de mieux comprendre le mécanisme d'échange de cations. Pour commencer, des affinements par ajustements Le Bail ont été effectués sur les 4 poudres obtenues précédemment : nitrate-cancrinite pure, nitrate-cancrinite plomb, nitrate-cancrinite strontium et nitrate-cancrinite yttrium. Ce type d'affinement permet d'obtenir les différents paramètres de maille. La Figure IV.17 présente les 4 diffractogrammes ($Y_{\text{observé}}$) obtenues après un passage de 26 heures sur le diffractomètre D8 discover ($K\alpha_1$).

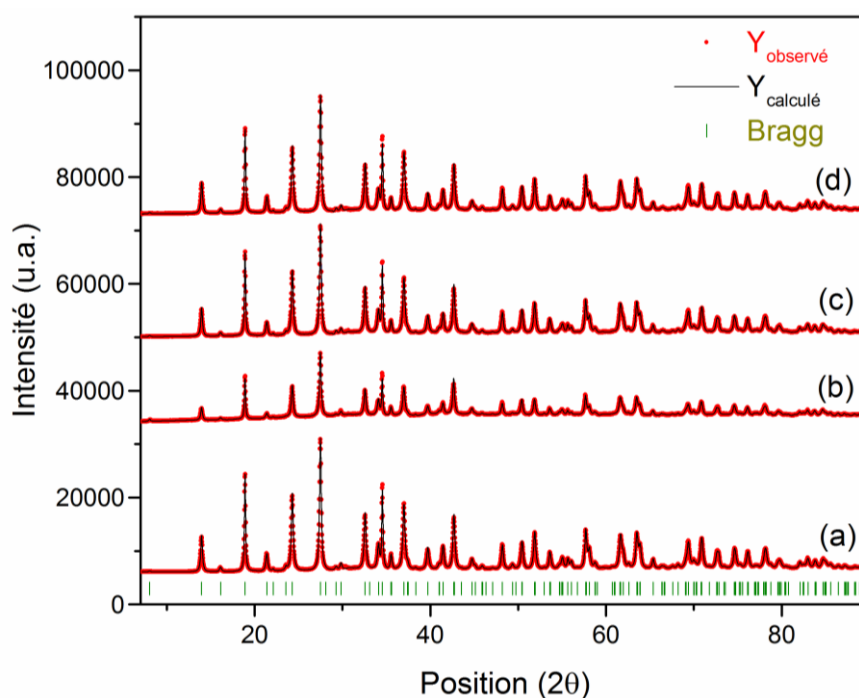


Figure IV.17: Affinement Le Bail des différentes poudres (a) Cancrinite; (b) Cancrinite Plomb; (c) Cancrinite Sr; (d) Cancrinite Y

Cette figure présente aussi les diffractogrammes calculés ($Y_{\text{calculés}}$) correspondant aux observés. Pour finir les pics de Bragg correspondant au groupe P_{63} de la nitrate-cancrinite ont été ajoutés au bas de la figure.

Le Tableau IV.15 montre les différents paramètres de maille obtenus lors des affinements. Les faibles valeurs du facteur GoF (Goodness of Fit) montrent une bonne qualité d'affinement. Pour ce qui est des paramètres de mailles on constate certaines différences qui semblent affirmer que l'adsorption d'un cation fait évoluer la taille de la maille. Cette différence se voit surtout pour l'adsorption du plomb (cation le plus adsorbé) avec, notamment, une augmentation du volume de la maille de +0,077%.

Tableau IV.14 : Paramètres de maille des différents échantillons selon ajustement Le Bail

Echantillons	χ^2	Paramètres de maille			Volume (\AA^3)	Δ Volume (%)
		a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		
Nitrate-cancrinite	3,73	12,6895(6)	12,6895(6)	5,1894(5)	723,725(6)	-
Nitrate-cancrinite Pb	3,77	12,6919(5)	12,6919(5)	5,1919(4)	724,286(5)	+0,077%
Nitrate-cancrinite Sr	3,68	12,6891(4)	12,6891(4)	5,1897(4)	723,706(6)	-0,003%
Nitrate-cancrinite Y	3,66	12,6886(6)	12,6886(6)	5,1907(5)	723,846(5)	+0,017%

Afin de pousser plus loin l'étude structurale un affinement Riteveld a été mené sur la nitrate-cancrinite pure. La Figure IV.18 présente le résultat obtenu après affinement des positions atomiques. Les positions atomiques de départ sont issues d'un fichier CIF (ICSD) de la littérature (Buhl et al. [163]). Comme on peut le constater l'affinement n'a pas pu être mené à son terme : il y a une trop grande différence entre les diffractogrammes observés et calculés. On obtient ainsi un facteur χ^2 de 13,4. Le modèle structural ne décrit pas parfaitement la structure fine de la cancrinite synthétisée. Ceci peut s'expliquer par une différence de composition chimique entre la nitrate-cancrinite de la littérature qui contient 2 groupements NO_3^- dans sa formule chimique et notre nitrate-cancrinite qui ne contient que 0,5 groupement

nitrate. Il est donc nécessaire de modifier les occupations du site occupé par les ions nitrates. D'autres groupements comme des groupements $-OH$ sont certainement à rajouter dans la formule chimique.

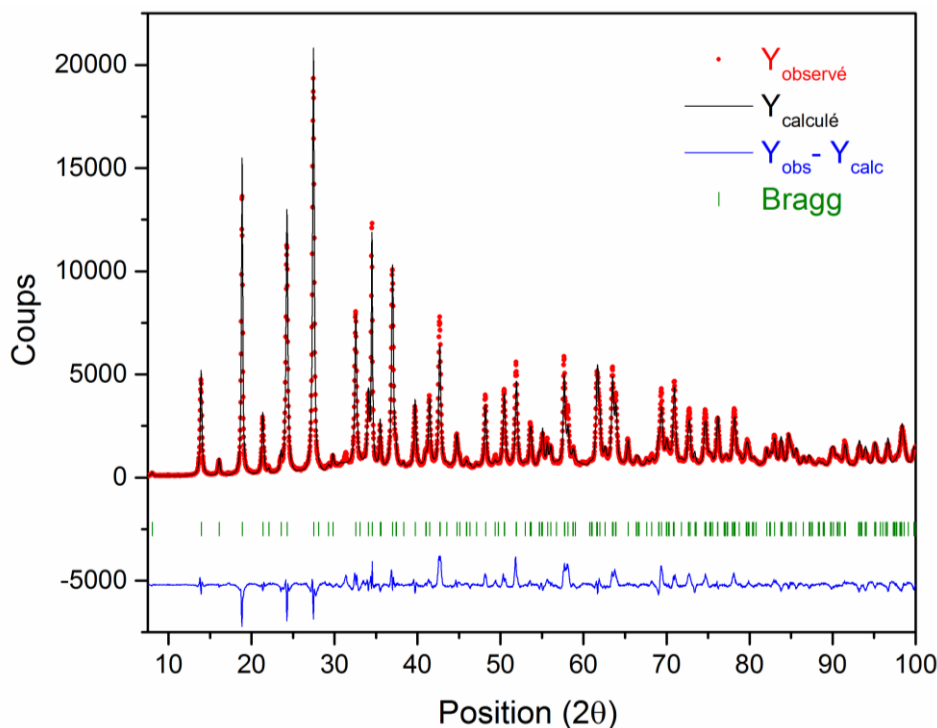


Figure IV.18 : Affinement Rietveld de la nitrate cancrinite-pure

De plus, nous avons vu précédemment que notre nitrate cancrinite comporte quatre fois moins de nitrate (et plus de molécule d'eau) que les zéolithes de la littérature, expliquant ainsi la difficulté d'affinement. Ajouté à cela que les seuls fichiers trouvés (comme celui-ci) ne possèdent pas les positions de tous les atomes de la zéolithe. En effet, la majorité des fichiers ne prennent pas en compte les hydrogènes présents dans la structure (molécules d'eau) : ce qui va grandement impacter la qualité de l'affinement. Une solution serait de réaliser une analyse sur monocristal afin d'obtenir un diffractogramme de très grande qualité. A cet instant, il a été décidé de ne pas réaliser les affinements sur les poudres ayant adsorbées les cations car il serait impossible d'obtenir des résultats fiables. La structure de la cancrinite doit être d'abord résolue. Bien que cet affinement ne soit pas arrivé à son terme, la carte de la différence de Fourier ($F_{obs} - F_{calc}$) de la Figure IV.19 montre que la « charpente » Si/Al de la zéolithe est à la bonne position. Aucun pic, ni aucune lacune électronique n'apparaît sur ces positions (Figure IV.19A). Il en est de même pour les ions sodium (Na1 et Na2) qui, eux aussi, sont aux bonnes positions (Figures IV.19B et C). Il apparaît cependant des pics de densité électronique (Pk14 et Pk15) présents

sur l'image 13B : cela montre qu'il manque des atomes dans le modèle structural. L'hypothèse est que ces pics pourraient correspondre à des groupements hydroxydes ou à des molécules d'eau dans la structure.

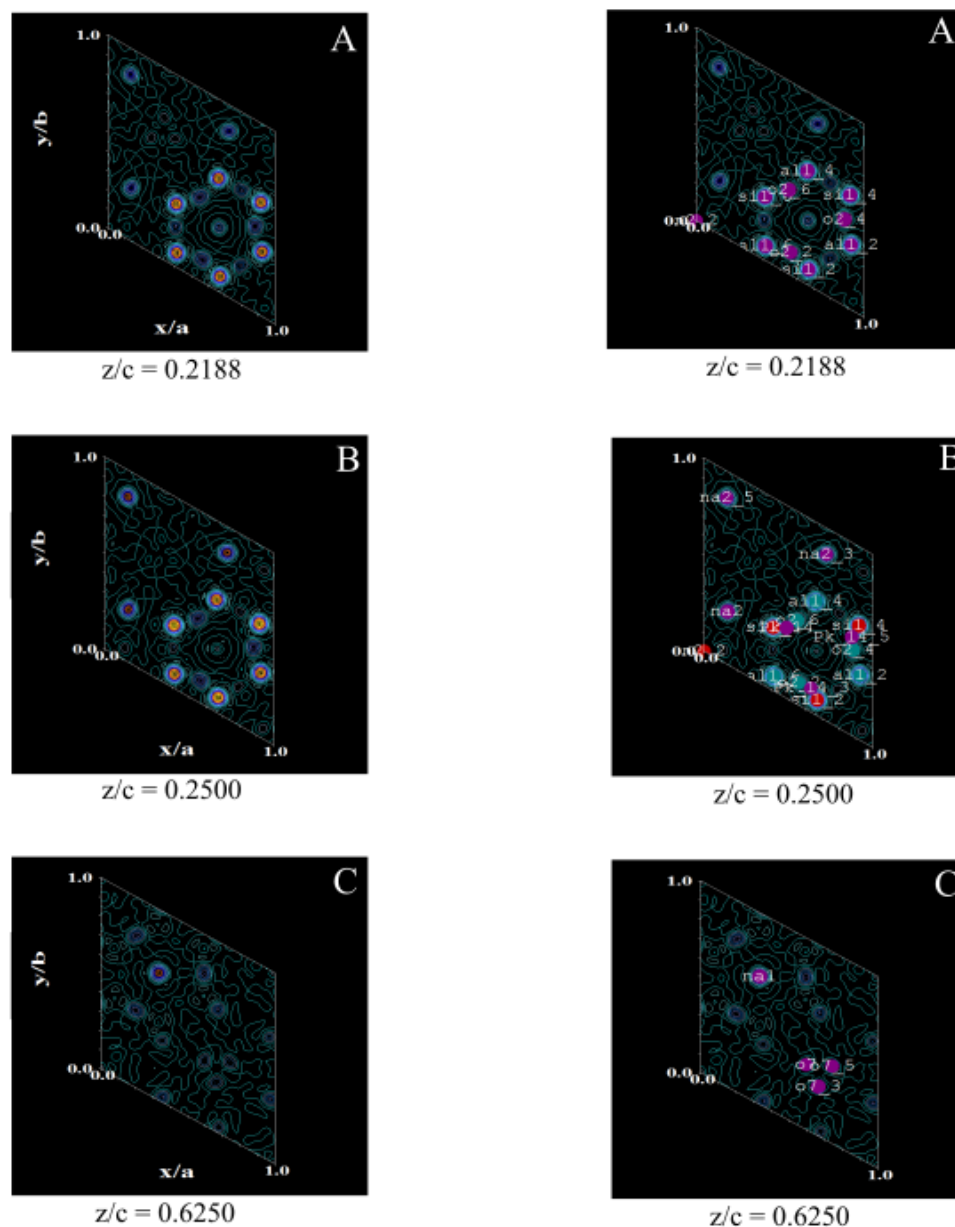


Figure IV.19 : Carte de différence de Fourier ($F_{obs}-F_{calc}$) de l'affinement de la nitrate cancrinite

On peut raisonner sur la charpente de la structure de la nitrate-cancrinite dont les atomes se trouvent aux bonnes positions. En effet, il est possible de conjecturer sur les différents sites d'échanges de cations. Nous avons vu précédemment que cet échange se réalise avec le sodium de la zéolithe. Comme le montre la Figure IV.20 : deux types de sodium prennent place dans la

structure (A et B). Ces ions sodium se trouvent dans deux cages différentes de la zéolithe. Ces cages possèdent des diamètres différents mais aussi un « encombrement » différents liés aux atomes présents dans ces cages. Le sodium A (site 2b) se trouve dans une cage possédant un diamètre de 5,29 Å ce qui lui permet d'être en théorie échangé avec un atome de plomb. En effet, celui-ci possède un rayon ionique hydraté de 4,01 Å ce qui lui permet de rentrer dans ce type de cage. De plus, il a été montré [136] que lors de l'adsorption, la sphère d'hydratation des ions se réduit (en perdant des molécules d'eau) ce qui permet une meilleure insertion des cations dans les cages. Pour ce qui est du sodium B, il se trouve dans une cage plus grande (8,64 Å) mais cette cage contient 6 sodium et un groupe nitrate, ce qui diminue l'espace disponible à 3,27 Å (distance entre un atome d'oxygène sur la cage et un atome d'oxygène du groupement NO_3). Ces considérations d'encombrement stérique tendent à montrer que les ions sodium de type A sont plus favorables à l'échange cationique.

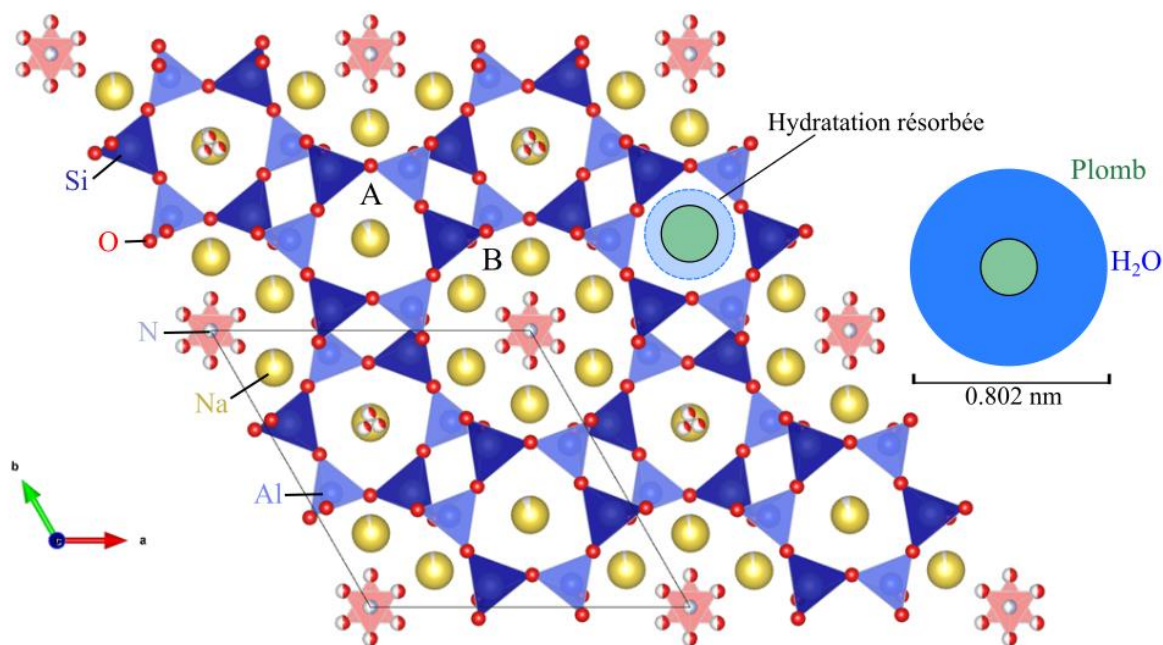


Figure IV.20 : Représentation de 4 mailles de la nitrate-cancrinite et d'un atome de plomb hydraté

Les différentes mesures vues dans ce chapitre ont montré que la nitrate-cancrinite possède d'intéressantes capacités quant à l'adsorption de certains cations métalliques ; démontrant ainsi que l'utilisation de cette zéolithe dans les domaines de la dépollution des eaux et du traitement des eaux issues du nucléaire est possible. Cela étant, la synthèse de cette zéolithe peut encore être améliorée afin d'obtenir de meilleurs résultats. Tout ceci permettant d'établir une voie de valorisation plus qu'envisageable des produits issus du traitement des déchets amiantés. Il est

également à préciser que le procédé de synthèse est très facilement modifiable pour obtenir une autre cancrinite. On pourrait, par exemple, remplacer le nitrate de sodium (NaNO_3) par du carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour synthétiser la carbonate-cancrinite.

IV.4 BILAN GLOBAL DU PROCEDE

Cette partie va servir de conclusion à cette étude : dans une première partie un bilan de matière global (post-procédés) sera établi. Ce bilan aura pour but d'estimer la quantité de matière qui peut être récupérée suite au traitement des différents déchets. Dans une seconde partie, les détails du brevet qui a été déposé durant cette étude seront exposés. Finalement, la troisième partie viendra présenter les perspectives de « scale-up¹⁷ » avec la présentation d'un pilote qui sera commandé grâce au projet DRECMA (Destruction et RECYclage des Matériaux Amiantés) du programme du Ministère du Logement PRDA (Plan de Recherche et de Développement Amiante).

IV.4.1 Bilan de matière

Pour établir le bilan de matière, le tableau de caractérisation des déchets du chapitre 3 a servi de base (Tableau IV.16). A ce stade, les bilans matière seront exprimés en gramme ou pourcentage massique afin de mieux rendre compte des quantités récupérées après introduction d'une quantité connue de déchets dans le réacteur.

Tableau IV.15 : Composition (%massique) des trois types de MCA

% massique	MCA Tuile	MCA Joint	MCA Flocage
CaCO ₃	50%	28%	2%
SiO ₂	32%	35%	37%
Al ₂ O ₃	7%	24%	6%
Fe ₂ O ₃	3%	6%	-
MgO	8%	4%	22%
FeO	-	2%	-
Na ₂ O	-	1%	-
CaSO ₄ , 2H ₂ O	-	-	18%
CaO	-	-	15%

¹⁷ Scale-up : Montée en échelle

Comme vu au chapitre 3, les trois types de déchets sont d'abord traités selon la voie acide. Suite à ce traitement, deux phases sont récupérées : une phase solide et une solution. Comme le montre la Figure IV.21, dans le cas des MCA Tuile et Flochage, la phase solide est composée à plus de 99% de silice. Ce pourcentage a pu être atteint avec un second traitement à l'acide nitrique. Le pourcentage restant étant composé de résidus de fer, calcium et magnésium n'ayant pas été complètement dissous par l'acide. Pour ce qui est du traitement acide du MCA Joint, la phase solide est composée d'un mélange de silice avec des fibres de crocidolite (amphiboles).

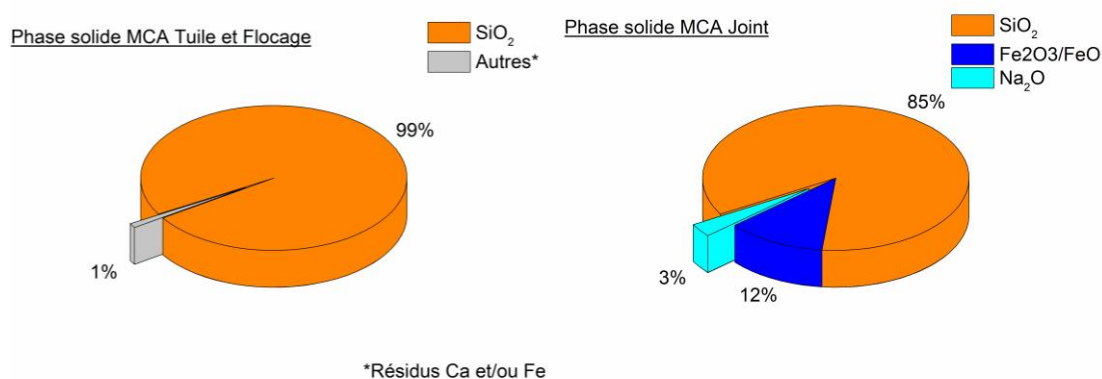


Figure IV. 21 : Composition en pourcentage massique des phases solides issues du traitement acide des déchets

La Figure IV.22 présente la composition des phases liquides issues du traitement acide des trois déchets. Celles-ci contiennent majoritairement du calcium (issu des matrices cimentaires ou du gypse) et du magnésium (pour le déchet flochage). A cela viennent s'ajouter du fer, de l'aluminium et du soufre. Pour rappel, les déchets ont été introduits (séparément) avec 500 mL de solutions dans le réacteur pour 25g de MCA Tuile et Flochage et 5g de MCA Joint.

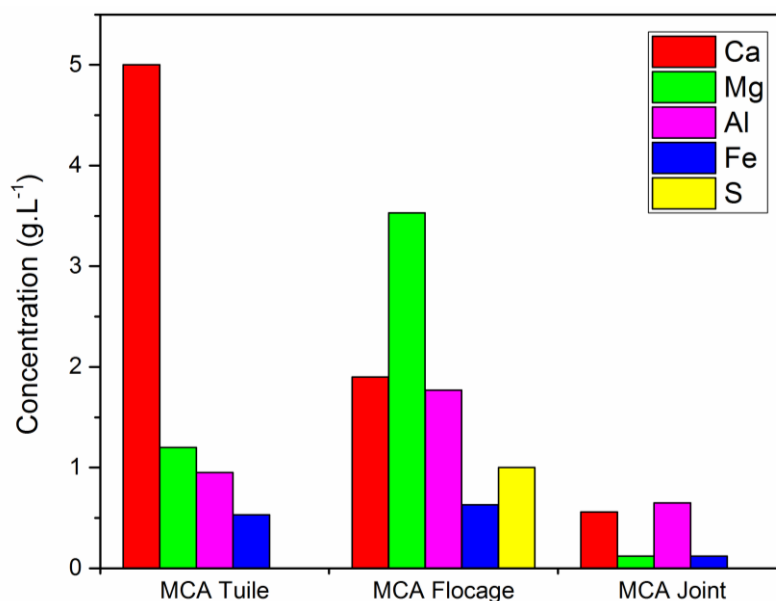


Figure IV.22 : Composition des phases liquides issues du traitement acides des trois déchets

Comme énoncé dans le Chapitre III, le traitement en milieu alcalin des déchets s'effectue dans le cas où le déchet contient des fibres d'amphibole. Ce déchet est d'abord traité par voie acide afin de dissoudre la partie cimentaire (majoritairement du calcium) et détruire la structure fibres de chrysotile (dissolution de la couche de brucite). Dans notre étude seul le MCA joint contenait de la crocidolite (amphibole). Le traitement acide de ce déchet a permis une réduction de 5 fois sa masse (± 5 g initial contre ± 1 g finale). La masse restante (Figure IV.21) est ensuite traitée en milieu alcalin (NaOH) par voie hydrothermale (4 jours à 180°C). Une dissolution complète du mélange est constatée à la suite de ce traitement. La solution restante est alors composée de sodium, silicium et d'un peu de fer. Pour 1g de MCA Joint (pré-traité à l'acide) traité avec 33 mL de solution basique (7,5M – NaOH), on obtient les concentrations suivantes : 7,52 mol.L⁻¹ en sodium et 0,43 mol.L⁻¹ en silicium. Le fer restant est retrouvé sous la forme d'un oxyde de fer. Pour le moment les quantités traitées ne sont pas suffisantes pour le quantifier précisément.

Le Tableau IV.17 et la Figure IV.23 présentent le bilan matière des deux procédés pour 100g de déchets (tuile, joint et flocage).

Tableau IV.16 : Bilan de matière des procédés en milieux acide et alcalin pour 100g de déchets

Type de déchet	MCA Tuile	MCA Joint	MCA Flocage	
Masse de déchet	100g			
Traitement acide	Phase solide	32g SiO ₂	35g SiO ₂ , 6g Fe ₂ O ₃ , 2g FeO et 1g Na ₂ O	37g SiO ₂
	Phase liquide (2L)	20g Ca, 4.8g Mg, 3,8g Al et 2,1g Fe	11,2g Ca, 2,4g Mg, 13g Al et 2,4g Fe	7,6g Ca, 14,1g Mg, 7,1g Al, 2,5g Fe et 4g S
Traitement alcalin	Phase solide	-	5,74g Fe ¹⁸	-
	Phase liquide	-	16g Si	-

¹⁸ Ce fer est sous forme d'oxyde qui n'a pour le moment pas encore été caractérisé du fait des faibles quantités obtenues.

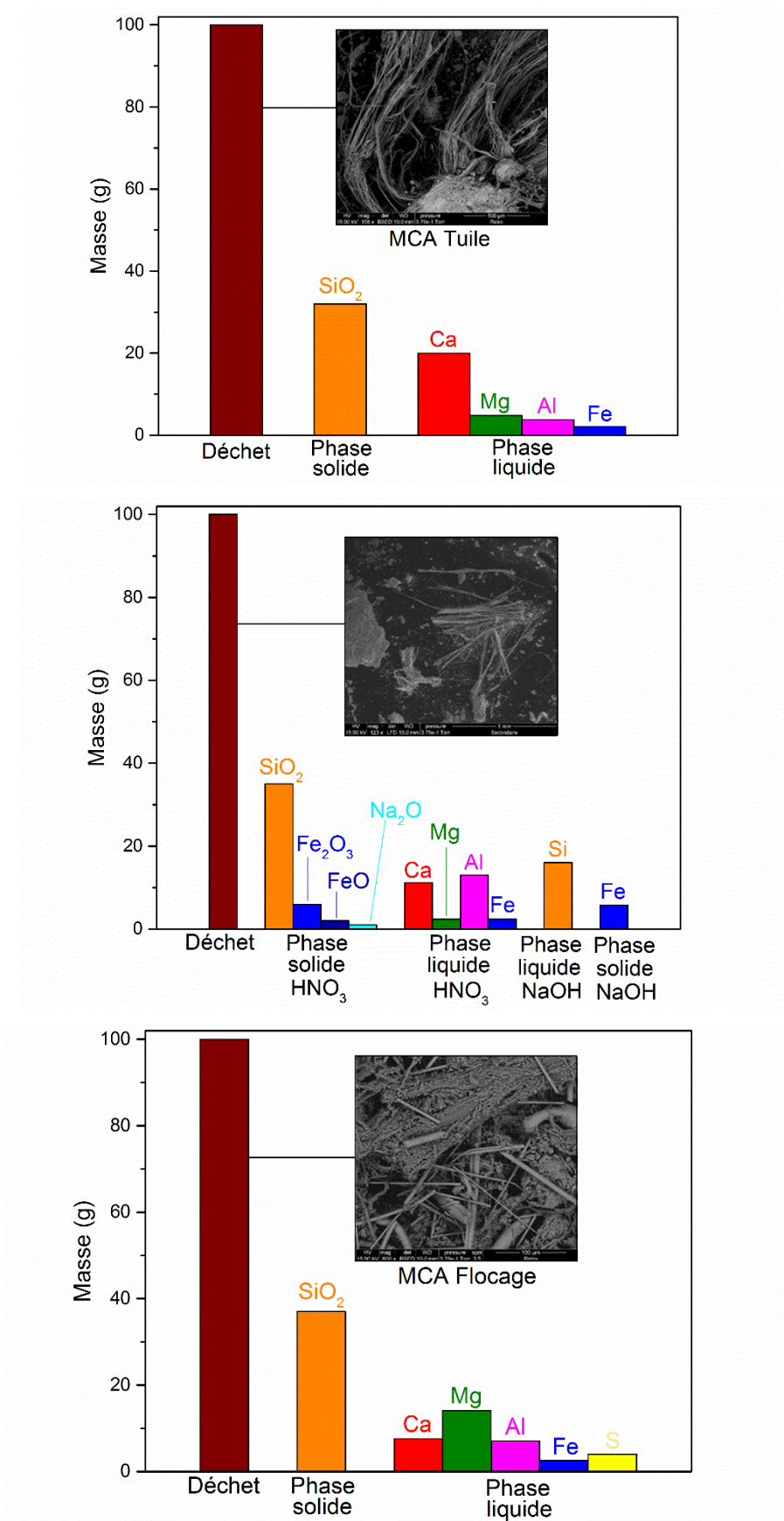


Figure IV.23 : Bilan de matière (massique) du traitement des 3 types de déchet

Il faut noter que ce bilan matière ne prend pas en compte le piégeage du dioxyde de carbone (CO_2) qui s'échappe du traitement acide des déchets. Pour rappel ce gaz est piégé par barbotage dans de l'eau de chaux avec la formation du carbonate de calcium (CaCO_3).

Comme vu précédemment, les différentes phases solides et liquides sont utilisées (pour le moment) de deux manières. Les ions contenus dans les phases liquides acides sont précipités sélectivement afin d'obtenir des hydroxydes de calcium, magnésium, fer et aluminium ainsi que du gypse (pour le MCA Flochage). Pour le moment, cette valorisation est encore en cours d'étude afin d'obtenir une précipitation optimale des ions. La deuxième voie de valorisation est la synthèse d'une zéolithe (nitrate-cancrinite) à l'aide des phases solides (issues du traitement acide) et liquides (issues du traitement en milieu alcalin) qui sont utilisées comme précurseurs de silicium. Pour 100g de déchet traité il est théoriquement possible de synthétiser 200g et 230g de nitrate-cancrinite depuis les déchets tuile et flochage respectivement. Pour 100g de MCA joint il est théoriquement possible d'en synthétiser 100g.

IV.4.2 Brevet

Au cours de cette étude, un brevet a pu être déposé sur le procédé complet de destruction des déchets amiantés. Il a été déposé en collaboration avec la SOMEZ et la SATT (Les Sociétés d'Accélération du Transfert de Technologies). Ce brevet englobe l'ensemble des travaux qui ont été énoncés précédemment. Le traitement des 3 types de déchets (MCA Tuile, joint et flochage) y est décrit : traitements en milieu acide et alcalin. A cela s'ajoute la valorisation des phases solides (SiO_2) et liquide basique sources de silicium pour la synthèse de zéolithe et des phases liquides acides pour la précipitation des cations métalliques. De plus, ce brevet décrit aussi l'utilisation des nanotubes de silice issues du traitement des fibres de chrysotile pures (Cf. Chapitre 5). A l'heure actuelle, ce brevet a été accepté à l'échelle de la France et une demande d'extension pour l'international est en cours.

IV.4.3 Pilote de laboratoire

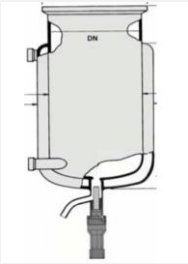

Afin d'étudier la faisabilité de ce procédé à plus haute échelle, un pilote de laboratoire est en cours de définition afin de réaliser des essais sur de plus grandes quantités. Comme énoncé précédemment, ce pilote a pu être financé à l'aide du programme PRDA du ministère du logement. Ce plan de recherche a été lancé en juin 2015 pour une durée de 3 ans. Il fait partie d'un groupe de 3 programmes prioritaires décidés par l'Etat (en 2014), en vue d'appuyer le

développement d'actions en faveur de la rénovation et de l'efficacité énergétique. Le PRDA est abondé à hauteur de 20 M€ TTC, destinés à financer sous forme de subventions publiques les méthodes, solutions ou dispositifs innovants qui auront été identifiés par le comité du pilotage de ce plan. L'appel d'offre est ainsi composé de 8 axes :

- Détection et mesure de l'amiante dans l'air
- Détection de l'amiante dans les matériaux
- Interventions en présence d'amiante
- Travaux en sous-section 3, hors encapsulage
- Encapsulage/recouvrement
- Equipement de protection individuelle et moyens de protection collective
- Collecte et stockage des déchets amiantés
- Neutralisation des déchets amiantés

C'est sur ce dernier axe que le financement du pilote a pu être obtenu. A l'heure actuelle voici les caractéristiques principales envisagées ce futur pilote qui sera implanté sur le site de l'IUT de Nîmes.

Tableau IV.17 : Caractéristiques provisoires du pilote industriel

Description	Schéma
<p>Réacteur double enveloppe 15 litres :</p> <p>Verre borosilicate 3.3</p> <p>Diamètre interne = 200mm</p> <p>Hauteur utilise = 495mm</p>	
<p>Vanne type « Q/PT » :</p> <p>Vanne de fond sans volume mort de 25mm</p>	

Couvercle de réacteur en verre 6 ouvertures :

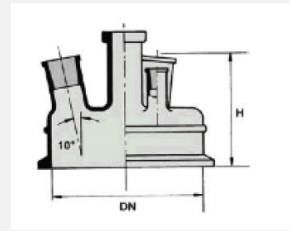
1 centrale pour garniture mécanique

1 frontale pour sonde ultrason

1 pour une autre sonde

2 latérales (verreries rodées)

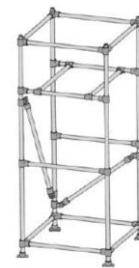
1 latérale inclinée (conduit vapeur)



Châssis tubulaire en acier inox

Diamètre des tubes = 27mm

Dimension 700 x 700 x 2000/2400mm



Ce réacteur sera agité par une hélice à 3 pales ($D = 140\text{mm}$) en acier inox revêtu PTFE qui sera entraînée par un agitateur Heidolph Hei-TORQUE Value 200 qui permet d'entrer dans une gamme de vitesse allant de 10 à 2000 tr/minutes. Il est prévu, en outre, d'implanter une variante du procédé avec une activation par U.S. En effet, afin de limiter encore la dépense d'énergie, un essai de dissolution à température ambiante et sous US a permis de détruire très rapidement la matrice cimentaire ainsi que les fibres de chrysotile



Figure IV.24 : Exemple d'un pilote de laboratoire

CHAPITRE V

Etudes Fondamentales des Nanotubes de Silice



Nanotubes de silice analysés par microscopie électronique à balayage

V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, la caractérisation des nanotubes de silice obtenus après le traitement acide des fibres de chrysotile pures est présentée. A cela, sera ajoutée la caractérisation de la silice issue du traitement du MCA flochage. En effet, cette silice est composée en grande partie de nanotubes de silice (provenant du chrysotile présent initialement dans le déchet). Comme nous allons le voir par la suite, ces sous-produits sont amorphes. Afin de tenter de cristalliser cette silice, des traitements thermiques à différentes températures sont réalisés sur ces nanotubes de silice.

V.2 CARACTERISATIONS

Une analyse par microscopie des nanotubes de silice issus du traitement acide des fibres de chrysotile pures (SiO_2Chry) et issus du traitement des déchets floccages (SiO_2Floc) a été présentée dans le chapitre 3 (Figure V.1).

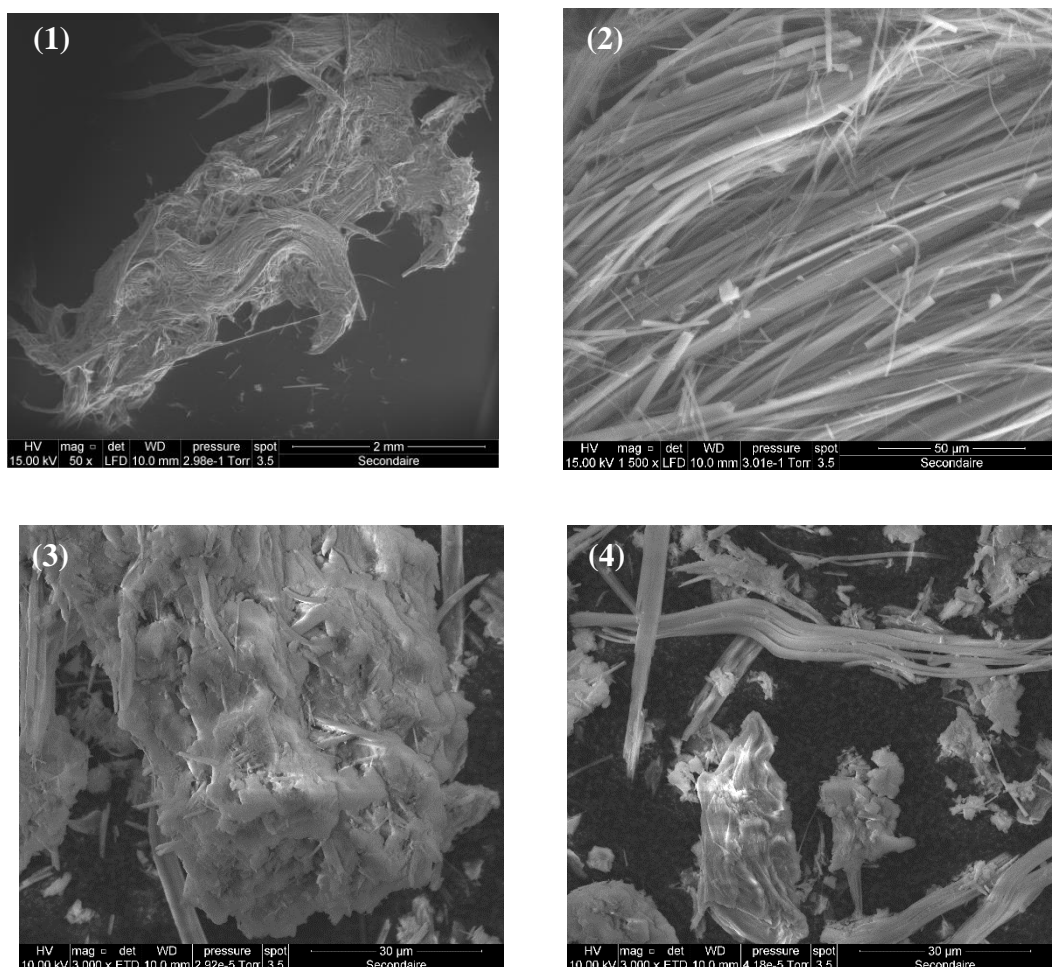


Figure V.1 : Microscopie électronique à balayage des échantillons (1) – (2) SiO_2Chry et (3) – (4) SiO_2Floc

Ces nanotubes de silice ont été caractérisés par DRX. Deux mesures ont été réalisées (Figure V.2 et V.3) : une aux bas angles (de 0,5 à 7° en 2 θ) et une « classique » (de 5 à 60° en 2 θ). Le diffractogramme de la silice issue du déchet floccage a été ajouté à la figure V.3.

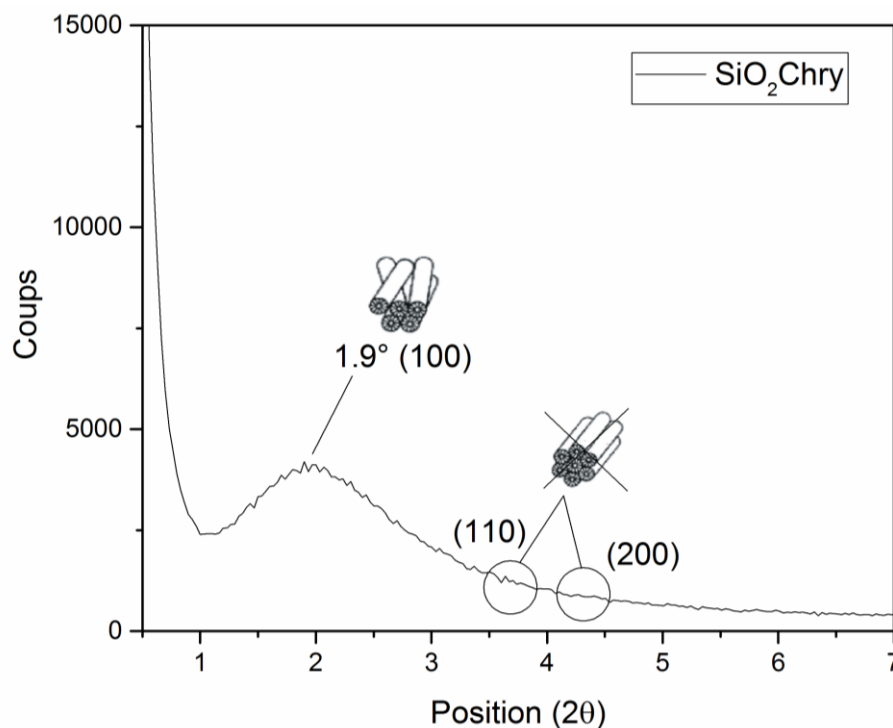


Figure V.2 : Analyse des nanotubes de silice (SiO₂Chry) aux bas angles par diffraction des rayons X (= 1.54Å)

La Figure V.2 nous montre la présence d'un pic à très bas angles (1,9°). Ce pic est caractéristique d'un système de tubes organisés suivant un réseau hexagonal. Ce pic est notamment retrouvé dans la silice mésoporeuse (SiMCM41). D'après la littérature [164], l'absence des pics à 3,8 et 4,2° montre que les nanotubes sont désorganisés : ils ne possèdent pas une organisation en réseau hexagonal ; les nanotubes sont jointifs sans organisation systématique [165].

La Figure V.3 montre le diffractogramme aux grands angles des échantillons SiO₂Chry et SiO₂Floc dont le diffractogramme a déjà été présenté au Chapitre III. On constate que ces deux échantillons sont complètement amorphes.

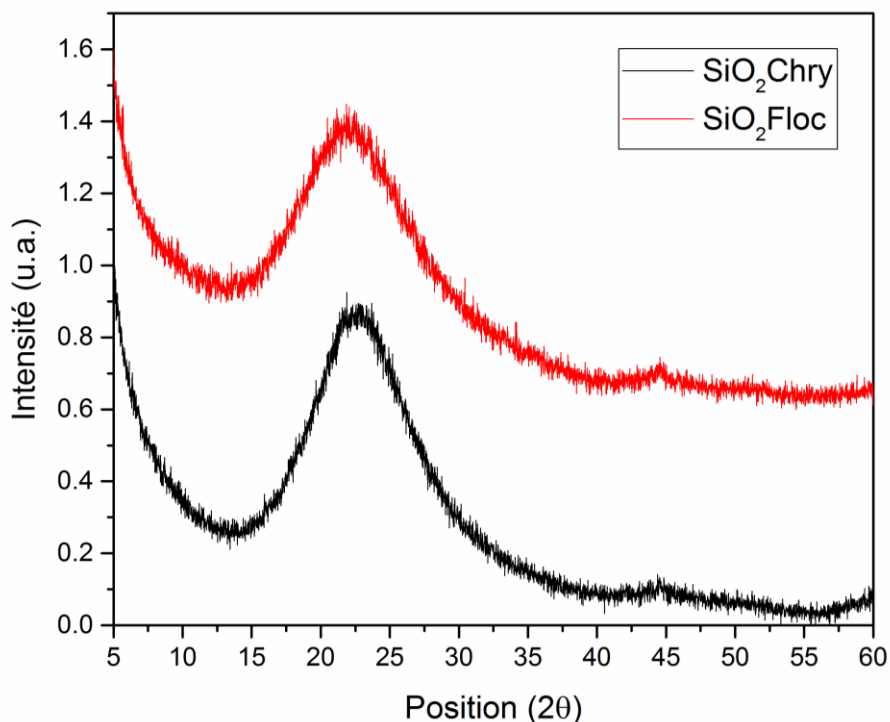


Figure V.3 : Analyse des nanotubes de silice SiO₂Chry et de l'échantillon SiO₂Floc par diffraction des rayons X

Afin de déterminer la porosité de ces échantillons, une mesure par adsorption/désorption d'azote a été réalisée (Figure V.4). Pour les deux échantillons, des isothermes de type IVa sont obtenus démontrant ainsi leur méso-porosité. La méthode BET donne une surface spécifique de 455 m².g⁻¹ pour SiO₂Chry contre 578 m².g⁻¹ pour le SiO₂Floc. Cette différence peut être expliquée par la présence des agrégats de silice amorphe dans le SiO₂Floc (Cf. Chapitre III) qui pourraient engendrer une méso-porosité supplémentaire. Un volume de pore de 0,240 et 0,330 cm³.g⁻¹ sont obtenus, respectivement, pour le SiO₂Chry et le SiO₂Floc. Pour finir, cette mesure a aussi permis d'obtenir la taille de pores des échantillons. Cette donnée reste assez approximative pour SiO₂Floc car il est composé de deux phases distinctes. Des tailles de pores moyennes de 32 et 35 Å sont obtenues pour le SiO₂Chry et le SiO₂Floc.

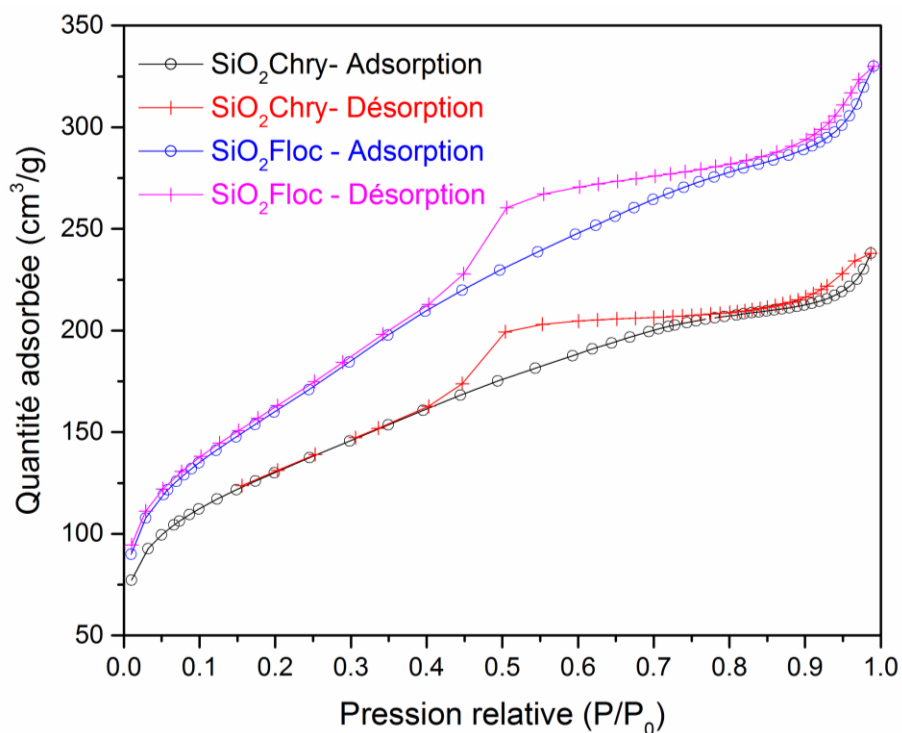


Figure V.4 : Mesure d'adsorption/désorption (N₂) sur les échantillons SiO₂Floc et SiO₂Chry

L'échantillon SiO₂Chry a ensuite été caractérisé par microscopie TEM afin de mieux comprendre la morphologie de ces nanotubes de silices. Pour cela un échantillon de chrysotile pure a aussi été analysé à l'aide de cette technique afin d'établir une comparaison et ainsi mieux comprendre les effets du traitement acide sur les nanotubes (désorganisation des feuillets, etc.). La figure V.5 présente 4 clichés à différentes échelles des fibres de chrysotile. L'image 1 nous montre une fibre (A) vue transversalement. Grâce à la différence de densité il est possible de voir (et de confirmer) très distinctement le vide au cœur du nanotube. Sur la deuxième image il est possible de distinguer les feuillets qui composent la fibre de chrysotile. Grâce au logiciel « Gatan Microscopy 3 » ou « GMS 3 » ces feuillets ont été mesurés en moyenne à 6 Å ce qui est proche de la théorie qui donne une épaisseur de 7 Å pour un feuillet composé d'un tétraèdre de silice et d'un octaèdre de magnésium. La paroi d'un tube est composée de 12 à 20 feuillets. Les deux dernières images montrent les tubes sous différents angles. L'image 4 permet de montrer l'organisation d'un ensemble de nanotubes (formant une fibre) de chrysotile avec les tubes bien distincts. Le diamètre intérieur a été mesuré entre 4 et 6 nm en moyenne pour un diamètre extérieur du tube compris entre 30 et 35 nm.

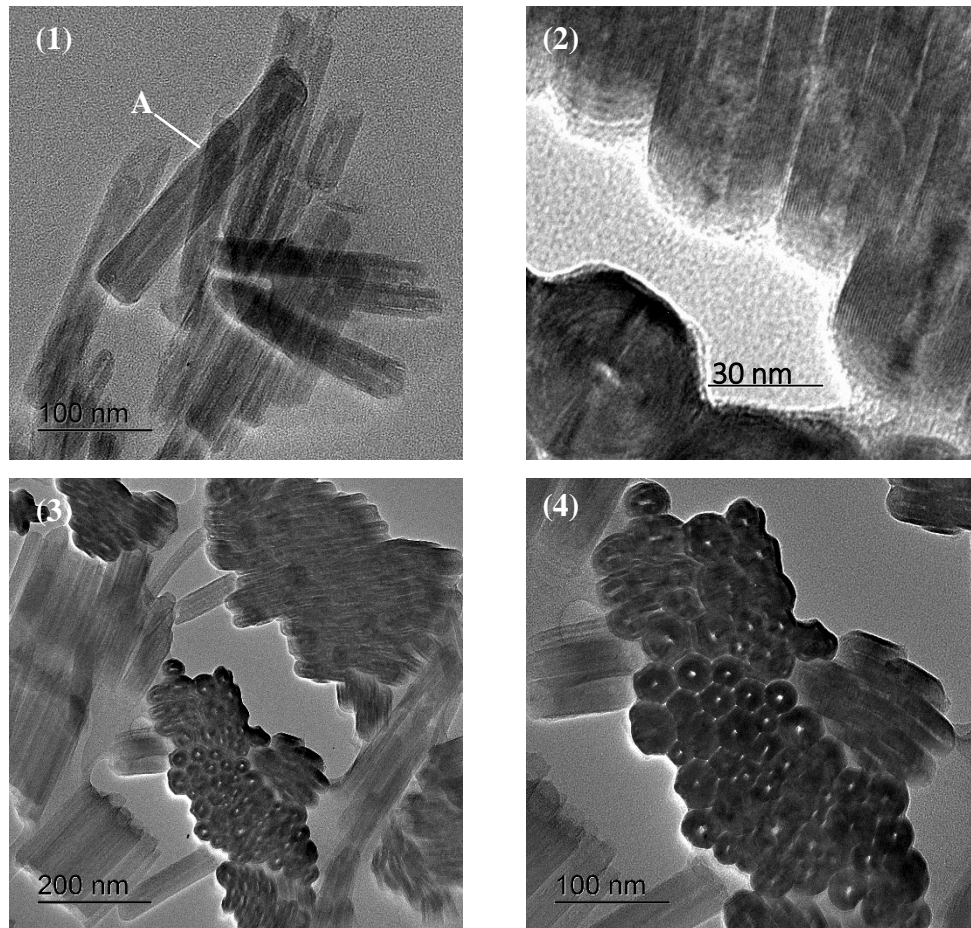


Figure V.5 : Analyse par Microscopie Electronique à Transmission de fibres de chrysotile pures

La Figure V.6 présente 4 clichés des nanotubes de silice après traitement acide. La première image nous montre, comme précédemment, un nanotube dans le sens longitudinal. Cette fois, il est plus difficile voire impossible de discerner l'intérieur du nanotube. Le second cliché montre les nanotubes orientés transversalement: il est, cette fois-ci, possible de voir l'intérieur du tube (point blanc au centre des tubes). A noter que sur certains tubes on distingue un décollement des feuillets. Ce décollement est dû à la trop forte exposition aux électrons émis par le microscope.

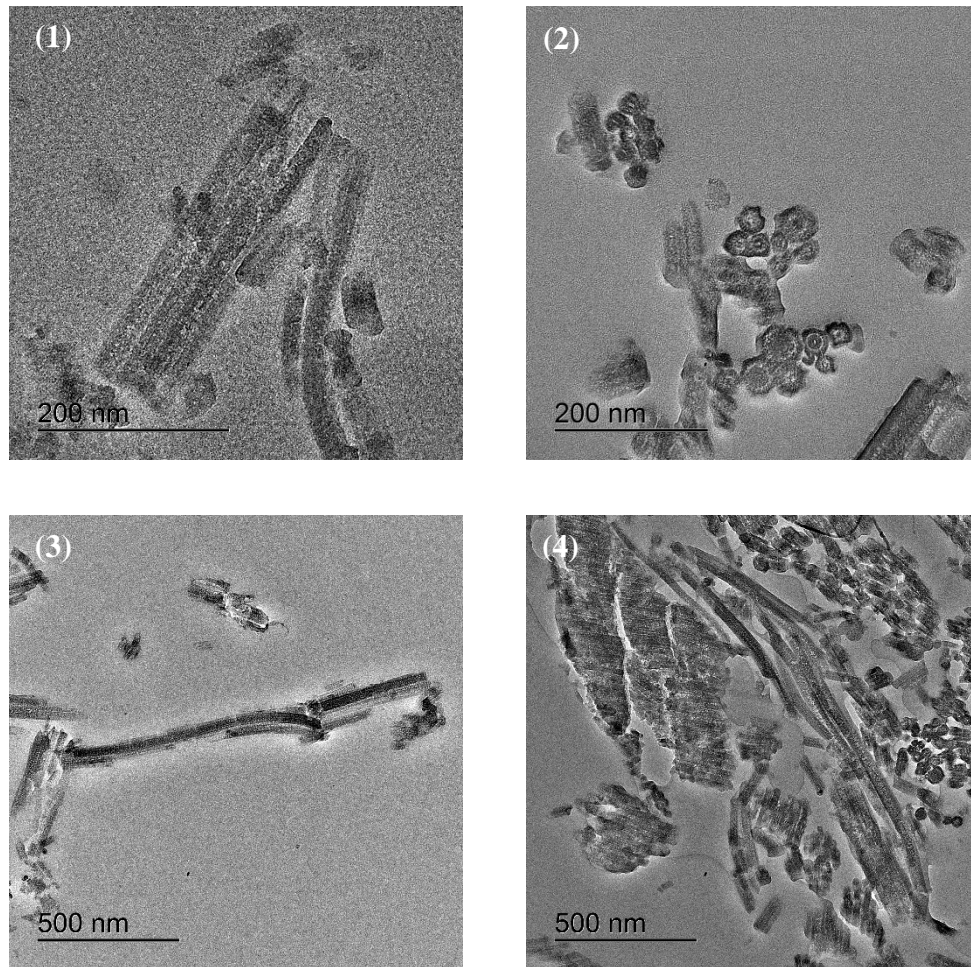


Figure V.6 : Analyse par Microscopie Electronique à Transmission des nanotubes de silice après traitement acide des fibres de chrysotile

Ces clichés permettent d'affirmer que lors du traitement acide, l'arrachement de la couche de brucite a affecté la structure des nanotubes ; ceci n'est pas étonnant du fait que la brucite se trouve au sein même des nanotubes et non pas seulement à l'extérieur de ceux-ci. Cependant les nanotubes de silice gardent les mêmes dimensions que les nanotubes de chrysotile initiaux.

V.3 TRAITEMENT THERMIQUE

Le but de cette partie est de déterminer s'il est possible de modifier (consolidation, cristallisation des parois, etc.) la structure des nanotubes à l'aide de traitements thermiques. Pour cela une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les nanotubes de silice.

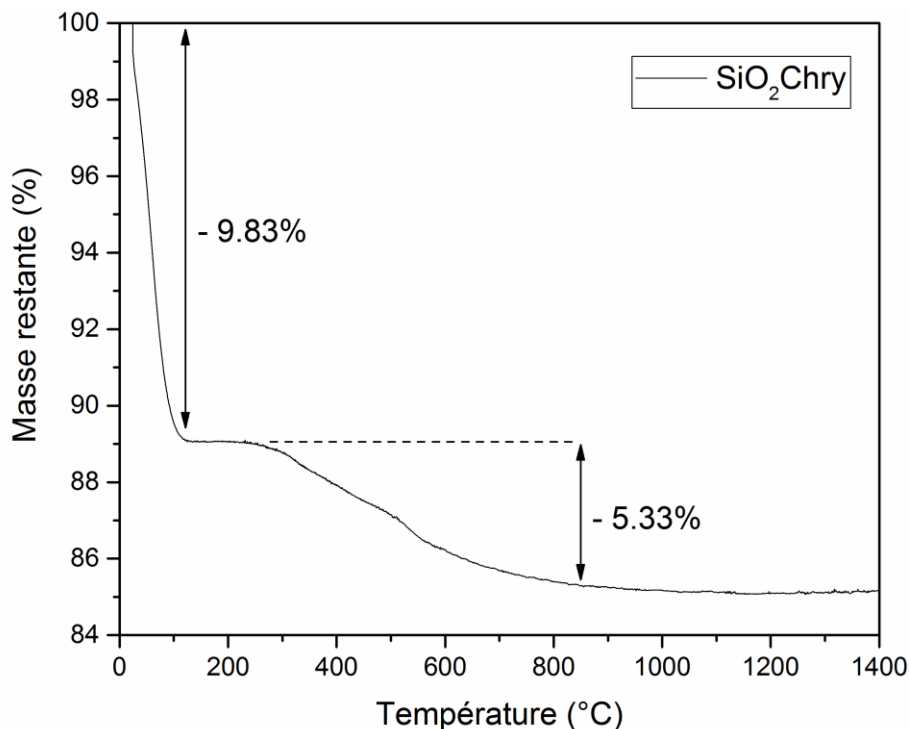


Figure V.7 : Analyse Thermogravimétrique (ATG) des nanotubes de silice

La Figure V.7 montre qu'une première perte de masse de presque 10 % intervient jusqu'à la température de 200°C. Celle-ci correspond à la température de déshydratation de l'échantillon (autour et à l'intérieur des tubes). Suite à ce palier, l'échantillon va perdre 5% de sa masse jusqu'à la température de 1000°C. Cette perte de masse est due à la perte des molécules d'eau issues des groupements silanols fixés sur la paroi des tubes (déshydroxylation).

Suite à cette analyse, un traitement à différentes températures sera appliqué sur les nanotubes de silice. Pour chaque température de traitement une rampe de montée en température de 5°C/min sera appliquée avec une stabilisation de 10 heures à la température souhaitée. Les nanotubes seront alors ensuite analysés afin de déterminer l'impact des traitements thermiques. Le but de ces traitements est, dans un premier temps, de voir s'il est possible d'enlever l'eau présente à l'intérieur des nanotubes. En effet, des nanotubes de silice « vide » vont permettre de développer différentes applications (Cf. Partie V.4.3) comme la stabilisation de phase (matériaux nano confinés). Le but de ces traitements (notamment à haute température) est aussi d'étudier s'il est possible de réorganiser les parois des nanotubes avec une cristallisation de celles-ci.

Une première étude en microscopie infrarouge a été menée afin d'étudier la déshydratation des nanotubes. Une étude IR plus poussée sera réalisée à la fin de cette partie. La Figure V.8

présente les spectres des nanotubes traités à 200 et 500 °C. Sur cette figure apparaissent aussi les spectres des nanotubes (sans traitement) et ceux du chrysotile.

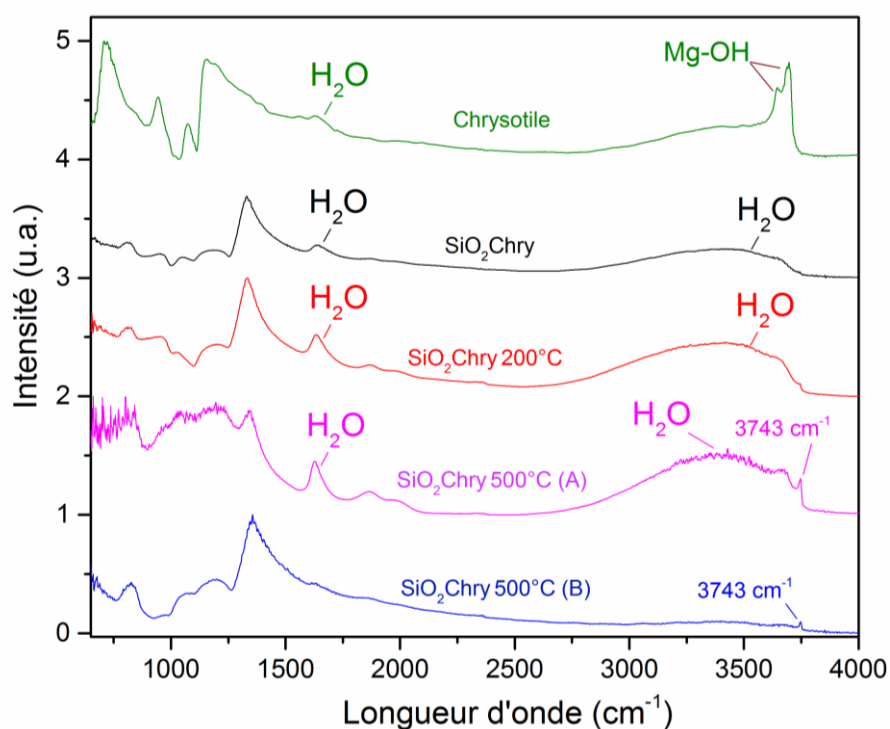


Figure V.8 : Spectre infrarouge des nanotubes de silice après traitement en température

Pour étudier cette déshydratation des nanotubes, deux traitements ont été réalisés à 200 et 500°C. Comme la figure le montre, le traitement à 200°C ne semble pas éliminer l'eau présente dans les nanotubes. En effet, on retrouve un premier pic à 1628 cm⁻¹ confirmant cette présence d'eau. Le second pic (large) présent à 3500 cm⁻¹ confirme lui aussi la présence d'eau car il correspond aux groupements OH. Pour le traitement à 500°C, plusieurs analyses ont été menées. Ces analyses ont montré que certains tubes comportaient de l'eau (A) et d'autres non (B). Ces résultats laissent à penser que certains tubes sont fermés ce qui empêcherait alors la déshydratation de certains tubes à cette température ainsi qu'à 200°C.

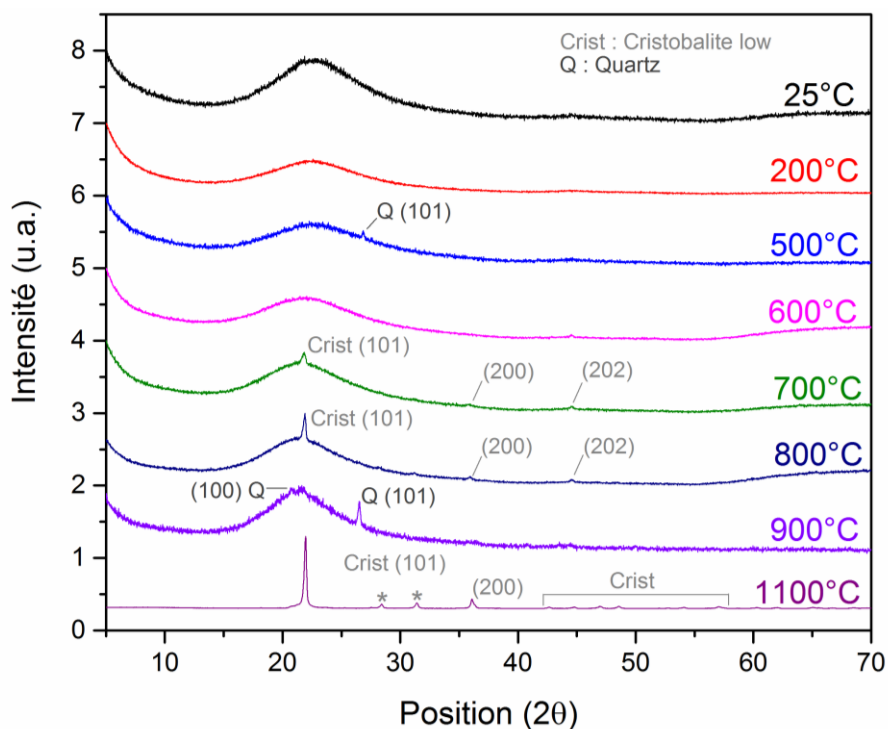


Figure V.9 : Analyse des traitements en température des nanotubes par diffraction des rayons X

Suite à cette analyse, des traitements thermiques allant jusqu'à 1100°C ont été appliqués suivis d'une analyse DRX afin de déterminer s'il était possible d'obtenir une cristallisation des parois des nanotubes (Figure V.9). Différentes observations peuvent être faites suite à ces traitements. Des pics de quartz (ICDD 00-083-2465) sont retrouvés sur les diffractogrammes des traitements à 500 et 900°C tandis que les pics caractéristiques de la cristobalite- α (ICDD 01-071-0785) sont retrouvés pour les traitements à 700, 800 et 1100°C. On constate que seul le traitement à 1100°C permet de cristalliser complètement les nanotubes. En effet, les autres diffractogrammes sont composés d'une très grande partie d'amorphe. L'apparition de phase quartz s'explique du fait de température de traitement (selon le diagramme de phase de SiO_2 : Cf. Annexe 4). Pour ce qui est de la cristobalite- α : il s'agit d'une phase métastable obtenue à cause de la vitesse de refroidissement de la cristobalite- β (obtenue à haute température).

Cette analyse a montré qu'il était possible d'obtenir une cristallisation partielle ou complète des nanotubes de silice. Une analyse BET a donc été conduite sur ces nanotubes traités afin de déterminer leurs porosités (Tableau V.1). Ces résultats montrent que plus la température de traitement est importante est plus la surface spécifique et le volume de pore diminue. Concernant la taille pore, celle-ci semble augmenter avec la montée en température. Pour les traitements à 800 et 900°C les surfaces spécifiques données sont des approximations des valeurs

réelles du fait que le matériau présente une trop faible porosité. Comme énoncé dans le chapitre 2, les analyses d'adsorption/désorption de ce genre de matériau sont réalisées avec un gaz différent (krypton) pour une meilleure justesse de résultats. La raison de l'utilisation du krypton est due à sa pression de vapeur saturante qui est inférieure à celle de l'azote. La quantité d'adsorption d'un gaz est calculée à partir de la différence entre le nombre de molécules dosées et le nombre de molécules de gaz à pression d'équilibre. Ainsi, plus la pression de vapeur saturante est faible, plus la mesure sera précise et donc adaptée aux matériaux de faibles porosités. Les tailles et volumes de pores n'ont pu être donnés car ils seraient trop approximatifs. Ceci est dû à la faible porosité des nanotubes traités à ces températures. En ce qui concerne le traitement à 1100°C, aucun résultat n'a pu être obtenu. Cela montre que ce traitement entraîne une fermeture complète des tubes.

Tableau V.1 : Analyse des traitements thermiques des nanotubes par adsorption/désorption d'azote

Echantillons	Surface spécifique	Taille de pores	Volume de pore
SiO ₂ Chry	455 m ² .g ⁻¹	3,2 nm	0,368 cm ³ .g ⁻¹
SiO ₂ Chry 200°C	418 m ² .g ⁻¹	3,5 nm	0,369 cm ³ .g ⁻¹
SiO ₂ Chry 600°C	208 m ² .g ⁻¹	5,3 nm	0,275 cm ³ .g ⁻¹
SiO ₂ Chry 700°C	174 m ² .g ⁻¹	5,0 nm	0,214 cm ³ .g ⁻¹
SiO ₂ Chry 800°C	± 100 m ² .g ⁻¹	-	-
SiO ₂ Chry 900°C	± 40 m ² .g ⁻¹	-	-
SiO ₂ Chry 1100°C	-	-	-

La Figure V.10 propose une explication à ces résultats. Le premier schéma (SiO₂Chry) montre que les feuillets (composés de tétraèdres de silice) ne sont pas liés ; ou tout du moins, pas tous liés par des liaisons covalentes. Afin d'expliquer à la fois une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille de pore lors du traitement en température, l'hypothèse serait que la paroi des tubes se densifierait par réorganisation des feuillets qui se connecteraient entre eux. Le deuxième schéma (SiO₂Chry 700°C) montre que si les feuillets se rapprochent : le diamètre de pore du nanotube augmente. On constate aussi une diminution du volume poreux global des échantillons avec l'augmentation de la température : ceci peut être expliqué par la fermeture d'une partie des tubes sous l'effet du traitement thermique faisant ainsi diminuer le volume poreux.

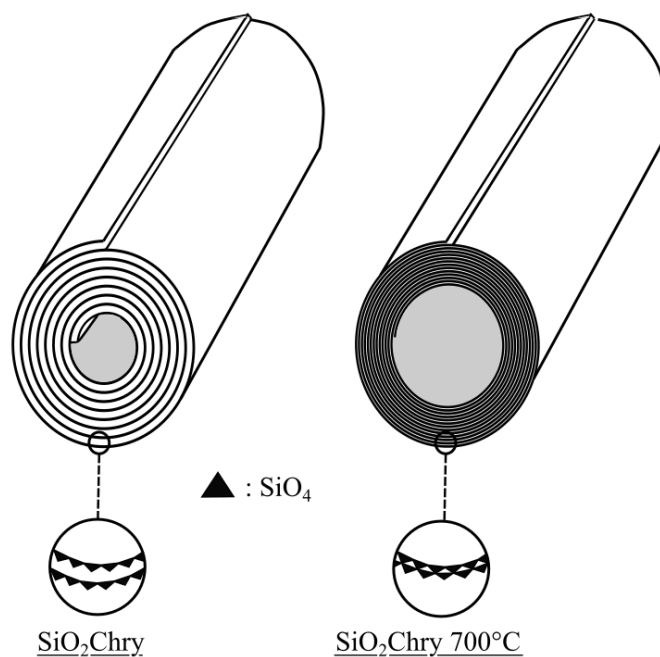


Figure V.10 : Impact du traitement thermique sur les nanotubes de silice

Une indication permettant de confirmer le rapprochement des couches de silice serait le changement d'environnement des tétraèdres de silice (ex : Q_3 en Q_4). Pour cela une étude RMN ^{29}Si a été menée sur deux échantillons : SiO_2Chry sans traitement thermique et SiO_2Chry après un traitement à 700°C . Pour cela deux types de mesures ont été effectuées : une en CP-MAS permettant une meilleure différenciation des pics et une en Single-pulse (observation directe) permettant la quantification de ces pics (et donc des environnements du silicium). En effet, l'analyse CP-MAS utilise les protons pour générer le temps de relaxation. Cette analyse permet d'obtenir un très bon ratio signal/bruit pour la détection des différents types de silicium. Cependant l'intensité des pics va dépendre des protons voisins du silicium ce qui empêche la quantification. A noter que cette analyse permet d'obtenir de manière précise le déplacement chimique des pics ainsi que leur largeur de raie. Pour l'analyse en Single-pulse, le moment magnétique des noyaux de silicium est directement observé permettant ainsi leur quantification. Cependant cela implique un temps de relaxation beaucoup plus long que pour l'analyse CP-MAS (du proton) entraînant un faible ratio signal/bruit. Afin de réaliser une quantification avec un temps d'expérimentation raisonnable, l'angle de basculement est réduit à 30° (contre 90° en CP-MAS) avec un temps de relaxation de 60 secondes.

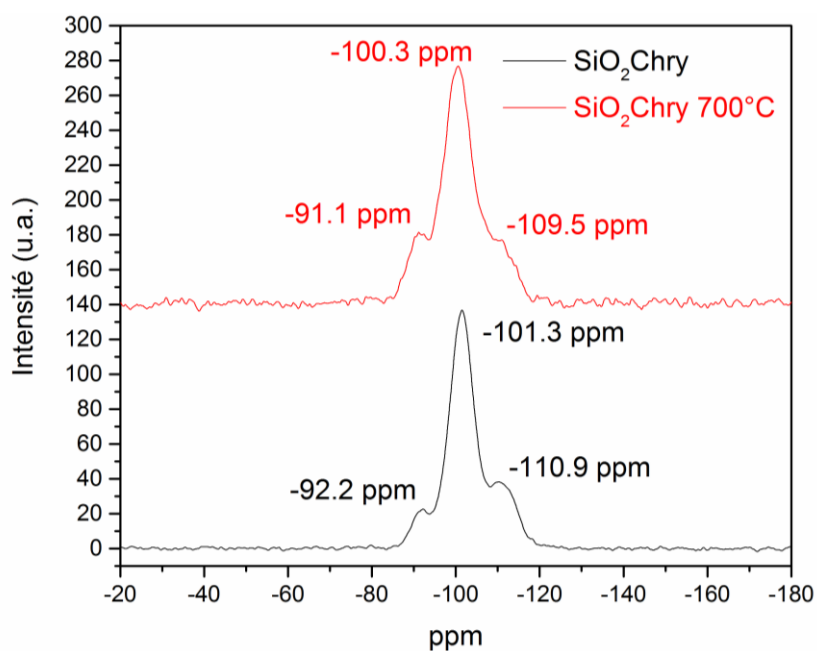


Figure V.11 : Analyse RMN ^{29}Si du solide (CP-MAS) des nanotubes de silice

La figure V.11 (CP-MAS) présente les spectres des nanotubes non traités thermiquement et traités à 700°C . Pour chaque échantillon trois pics distincts sont retrouvés. Des modélisations mathématiques ont été réalisés (Cf. Annexe) afin d'obtenir la position exacte des pics. D'après ces positions trois types de silicium sont retrouvés : Q^2 , Q^3 et Q^4 . La figure 22 montre l'analyse Single-pulse de ces mêmes échantillons.

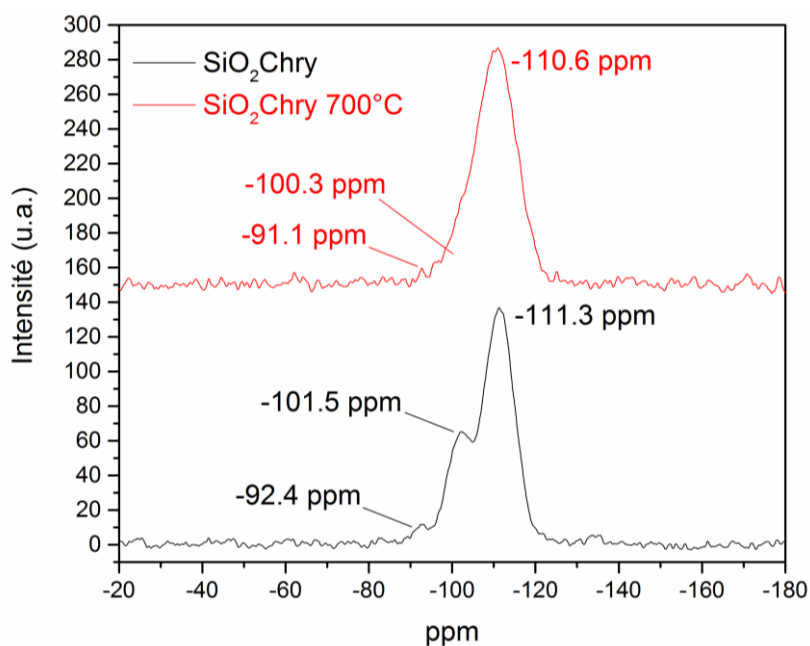


Figure V.12 : Analyse RMN ^{29}Si du solide (Single-pulse) des nanotubes de silice

Grâce à l'analyse précédente la modélisation des pics obtenus en One-pulse a pu être possible. En effet, si l'on prend l'exemple des nanotubes de silice traités à 700°C, on remarque que sans l'analyse préliminaire (CP-MAS) il aurait été très difficile voire impossible de déceler la présence du pic Q₂ (-91,1 ppm).

Le Tableau V.2 présente les résultats du modèle d'intégration des pics obtenus en Single-pulse.

Tableau V.2 : Intégration des pics des nanotubes de l'analyse RMN 29Si (Single-pulse)

Pics	SiO ₂ Chry		SiO ₂ Chry 700°C		
	Position (ppm)	Intensité	Pics	Position (ppm)	Intensité
Q ²	-92,4	3,5 %	Q ²	-91,1	1,6 %
Q ³	-101,5	25,0 %	Q ³	-100,2	8,4 %
Q ⁴	-111,3	71,5 %	Q ⁴	-110,6	90,0 %

Ces résultats montrent clairement que le traitement thermique vient créer de nouvelles liaisons entre les tétraèdres de silice car on observe une augmentation significative de la présence des tétraèdres Q₄. Cela pourrait venir confirmer la liaison des feuillets entre eux.

Les fibres traitées thermiquement à 700°C ont ensuite été analysées par microscopie TEM afin de confirmer le rapprochement des feuillets. Les images 1 et 2 de la Figure V.13 montrent qu'il est impossible de distinguer les feuillets des nanotubes, ce qui semble valider l'hypothèse précédente selon laquelle le traitement thermique permet de « reconnecter » les feuillets entre eux. De plus, ces images montrent que ces tubes présentent toujours un vide au centre. La mesure du diamètre intérieur de ces tubes est rendue difficile car la trop longue exposition des tubes au faisceau d'électrons a tendance à provoquer leur fermeture. Cependant, sur l'image 4, le diamètre intérieur de certains tubes a pu être mesuré entre 4 et 6 nm. Ces valeurs semblent correspondre avec celles trouvées grâce à l'analyse BET (Tableau 15) et donc confirmer une fois de plus que le rapprochement des feuillets fait augmenter le diamètre intérieur des tubes.

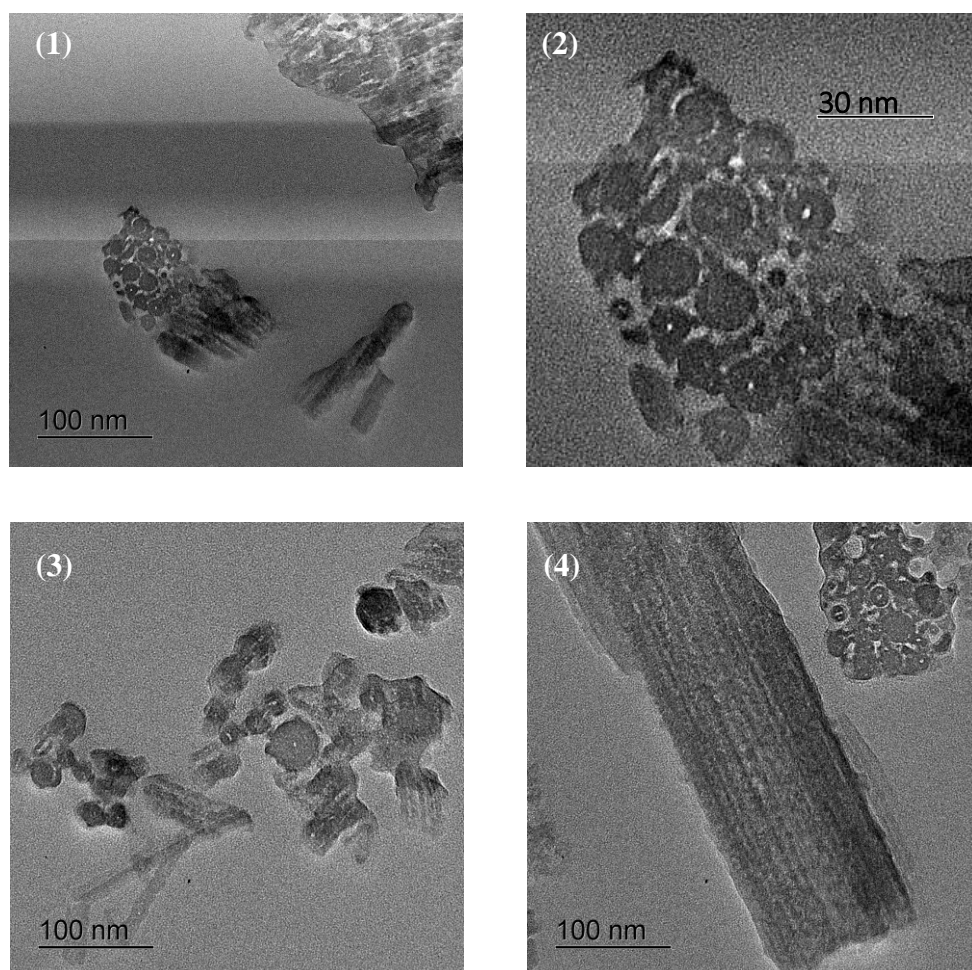


Figure V.13 : Analyse des nanotubes de silice traités à 700°C au TEM

Pour finir des mesures en spectroscopie micro-Raman et micro-infrarouge des nanotubes traités thermiquement ont été réalisées. Afin d'être analysés, ces nanotubes ont été dispersés dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Puis, une goutte de chaque mélange a été posée et dispersée sur un substrat de fluorure de calcium (CaF_2). La figure 23 présente le spectre de ce substrat (blanc). Ce spectre servira à différencier les pics du substrat des pics du matériau.

La Figure V.14 présente les différents résultats obtenus en Raman pour les nanotubes traités thermiquement. Le faisceau Raman polarisé a ensuite été focalisé à l'aide d'un microscope optique sur les nanotubes. L'orientation des nanotubes par rapport au faisceau joue un rôle majeur dans l'obtention des résultats. En effet, suivant l'orientation des nanotubes les modes de vibration seront actifs ou non et donc l'intensité du signal résultante (et donc des pics) sera variable. Les nanotubes étant, à cause de leur taille difficile à manipuler, plusieurs essais ont été réalisés pour chaque échantillon. Finalement, les spectres présentés en Figure V.15 correspondent à des nanotubes orientés verticalement sous l'objectif.

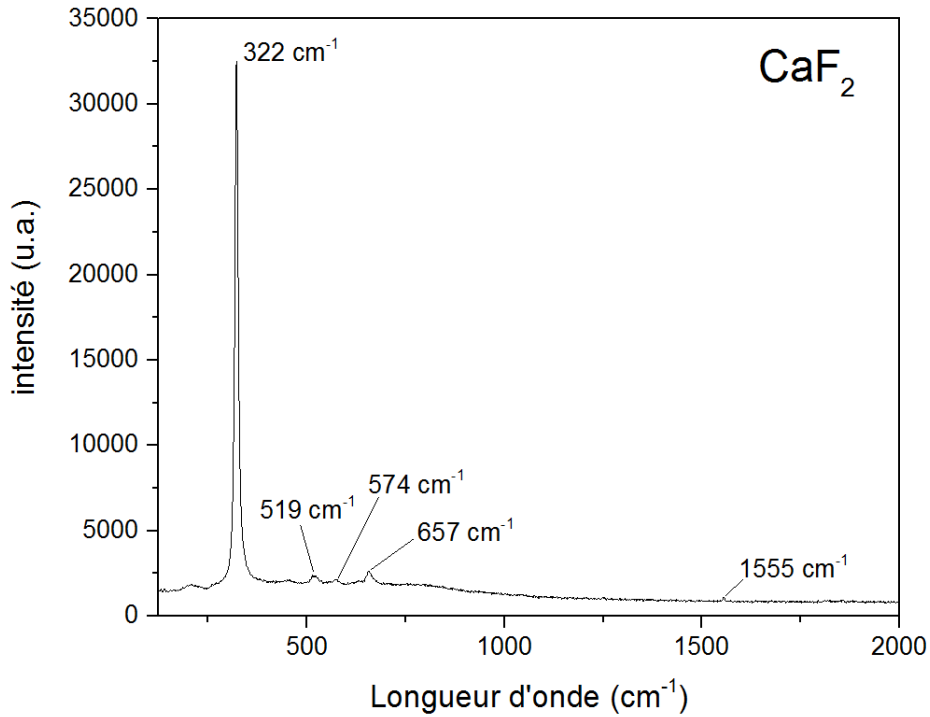


Figure V.14 : Spectre Raman du substrat (CaF_2)

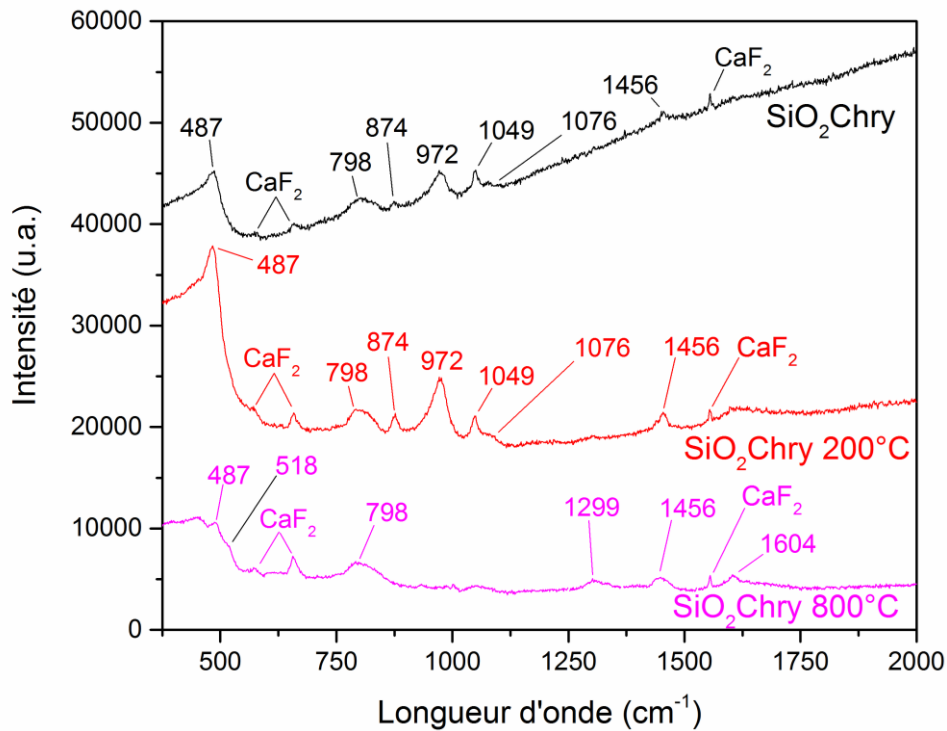


Figure V.15 : Spectres Raman des nanotubes non-traités et traités thermiquement

Comme on peut le remarquer sur la figure, les deux spectres correspondant aux nanotubes non traités et traités à 200°C présentent les mêmes pics. Cela est attendu du fait que le traitement à

200°C ne provoque pas de réarrangement de la structure des nanotubes. Ces deux spectres présentent certains pics caractéristiques de la silice amorphe [166, 167]. En effet, le pic à 487 cm^{-1} correspond à un cycle siloxanique composé de 3 noyaux de silicium [168]. L'absence de pic à 605 cm^{-1} implique l'absence de cycle à 4 noyaux. Le pic à 798 cm^{-1} est lui aussi caractéristique de la silice amorphe : il représente le mouvement de « bending » de la liaison Si-O-Si inter-tétraèdres. La Figure V.16 reprend les spectres Raman d'une silice amorphe, d'un échantillon de quartz et de cristobalite issus de la littérature :

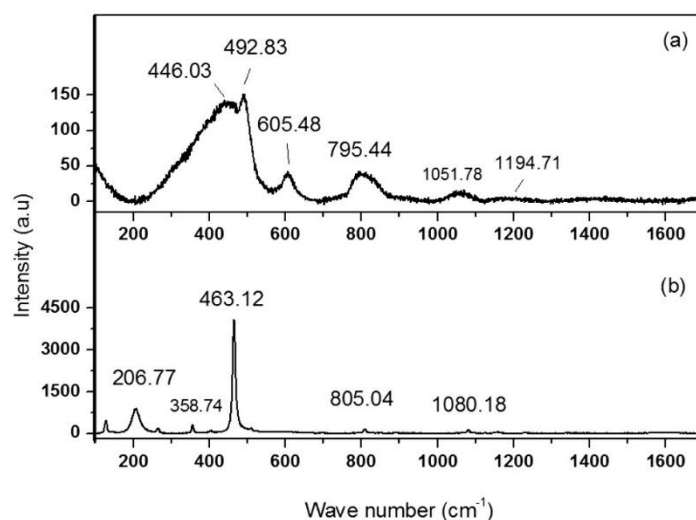


Figure V.16 : Spectre Raman d'une silice amorphe (a) et du quartz (b) par Biswas et al.[167]

Le reste des pics présents sur le spectre Raman des nanotubes non traités et traités à 200°C ne sont, pour le moment, pas encore attribués. Il pourrait s'agir de nouveaux pics dus à la structure des nanotubes.

Sur le spectre correspondant aux nanotubes traités à 800°C, certains pics caractéristiques de la silice amorphe sont retrouvés. Ceci s'explique du fait qu'à cette température de traitement les nanotubes restent majoritairement amorphes. Cependant, l'épaule présente à 518 cm^{-1} est un pic que l'on retrouve dans le spectre Raman de la cristobalite [169, 170]. Il est dû à la diffusion Raman du premier ordre de la liaison O-Si-O. Ici encore, certains pics restent non-attribués car non-compris pour le moment.

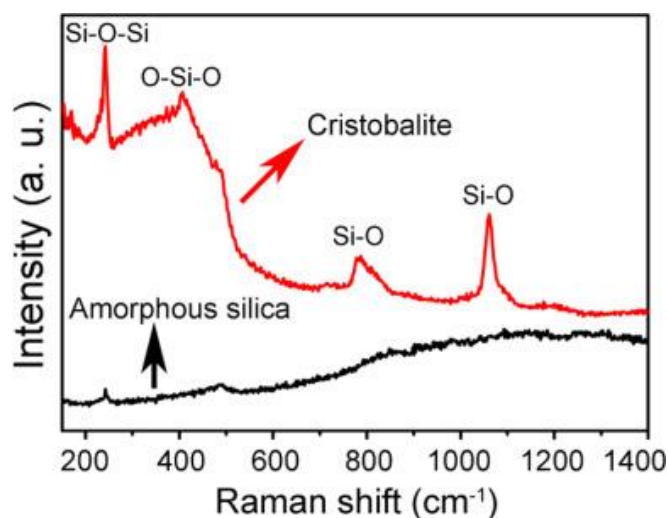


Figure V.17 : Spectre Raman de la cristobalite et d'une silice amorphe par Hu et al.[169]

Pour finir, une étude par microspectroscopie infrarouge (μ IR) a été réalisée sur les nanotubes de silice traités thermiquement. Pour cela, la même préparation d'échantillons que pour l'étude Raman a été réalisée. Puis, à l'aide du microscope, des fagots de plusieurs nanotubes ont été isolés afin d'être analysés (Figure V.18).

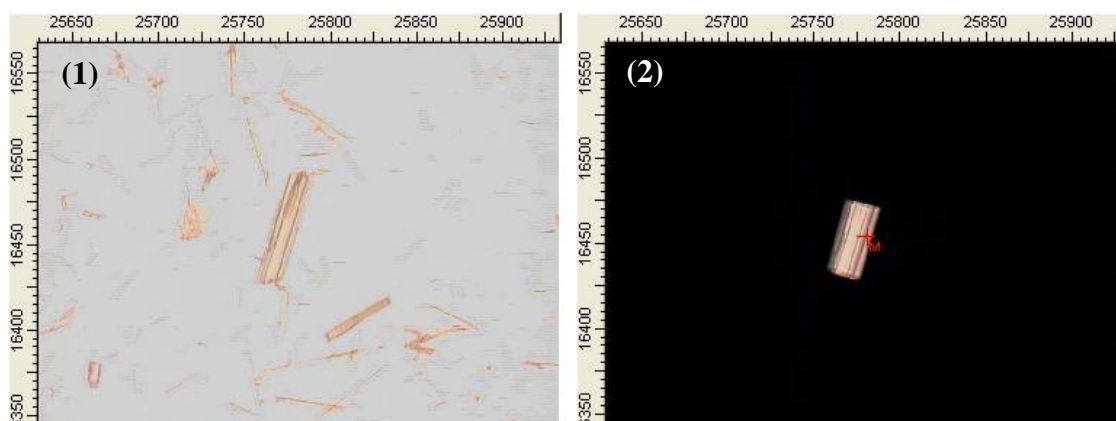


Figure V.18 : Exemple d'un fagot de nanotubes de silice isolé étudié par μ IR (1) et sur une zone sondée d'un faisceau IR ($\pm 20\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) (2)

La Figure V.19 présente les résultats obtenus par μ IR en transmission sur substrat CaF_2 suite au dépôt d'une goutte de suspension après évaporation pour les nanotubes non traités thermiquement (SiO_2Chry) puis traités à 200, 600, 700 et 800°C. Les mesures ont été effectuées sur plusieurs zones et sur des objets uniques pour les échantillons recuits pour une température supérieure à 200°C (dimensions des aiguilles : longueur de l'ordre de 100 μm et largeur entre 10 et 30 microns environ). Les analyses ont été réalisées sur plusieurs zones des échantillons.

Une certaine hétérogénéité des résultats pour un même échantillon a été remarquée mais la figure qui suit permet de révéler une évolution selon le traitement.

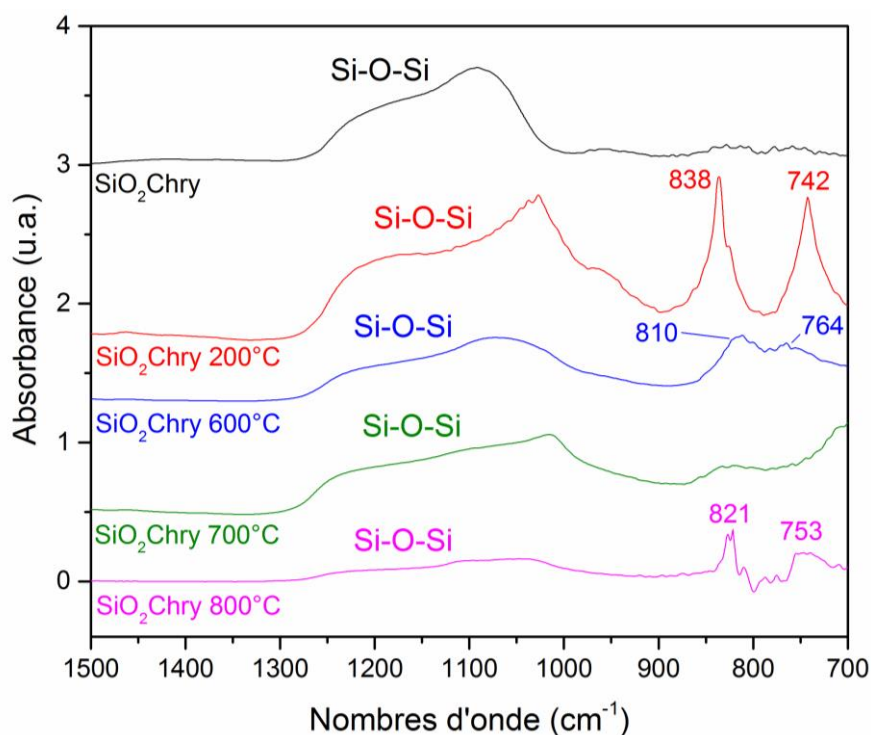


Figure V.19 : Analyse poussée des nanotubes de silice traités par micro-spectrométrie IR

Pour chaque échantillon le pic le plus intense autour de 1000 cm^{-1} est dû à des vibrations des modes internes d'élongation Si-O-Si [171]. La structure de ce pic, sa largeur, les positions de ses maxima sont caractéristiques du degré de poly-condensation, de la structure des ponts siloxanes [172]. Typiquement, les maxima se déplacent vers les hautes fréquences quand le degré de polycondensation (donc les contraintes sur le réseau Si-O-Si) augmente [172]. Un élargissement de ce pic est noté pour l'échantillon correspondant à la silice amorphe (Figure V.20) ce qui est attendu si la structure devient très hétérogène. Sachant cela, on peut tout d'abord noter, par comparaison, que le spectre de la silice amorphe industrielle présente un massif Si-O-Si plus large ($1250 - 850\text{ cm}^{-1}$) que celui des nanotubes de silice non-traités thermiquement ($1275 - 1020\text{ cm}^{-1}$). Ceci indique que ce dernier est plus poly-condensé. Pour les nanotubes traités thermiquement, on observe une évolution significative de la position et de l'intensité du maximum à basse fréquence du massif Si-O-Si. A ce jour, aucune corrélation ne peut être établie entre les traitements thermiques et l'évolution de ce massif. Les contributions présentes aux basses fréquences ($900 - 700\text{ cm}^{-1}$) sont classiquement attribués aux élongations de type Si-OH [171, 173].

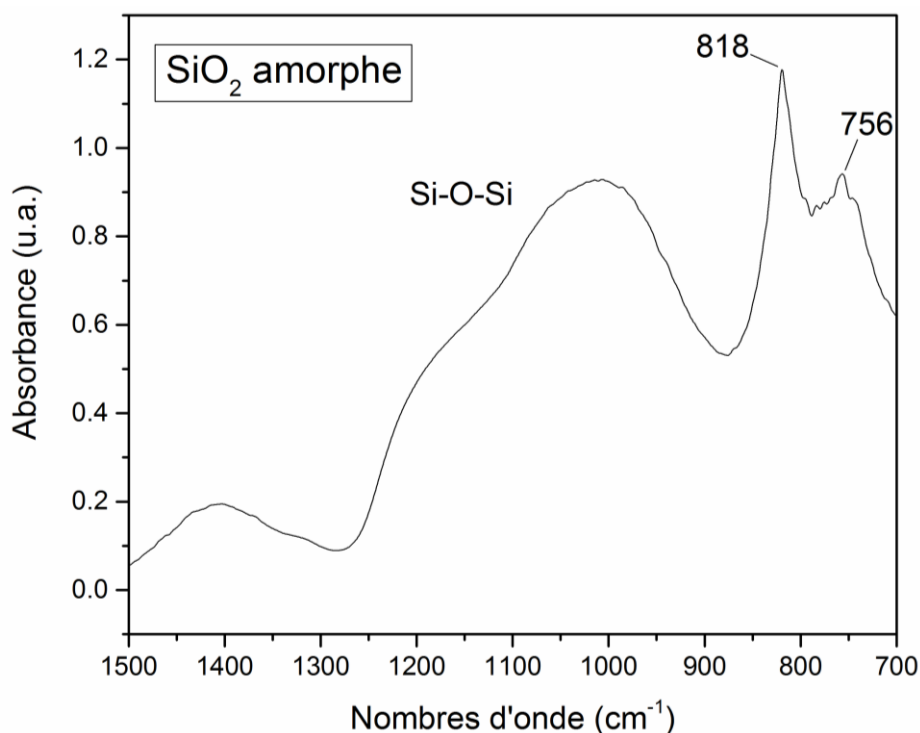


Figure V. 20 : Analyse poussée d'une silice amorphe industrielle (Glass-Sphere, Sigma Aldrich) par microspectroscopie

On note, ici, une fluctuation de l'intensité et de la position de ces bandes selon les traitements. Cette étude IR demeurant préliminaire, elle ne permet pas de dégager de tendances des spectres qui soient corrélables aux traitements des différents échantillons. Lors de cette étude, il a été noté que les signatures spectrales des différents échantillons selon les zones sondées sont très variables. Une projection à ce travail consistera à travailler sur l'optimisation des dépôts de tubes ou fagots de tubes individuels sur les substrats afin de s'affranchir autant que possible des impuretés.

V.4 Applications en cours d'étude

Différentes applications sont pour le moment envisagées pour ces nanotubes.

V.4.1 Stabilisation de phase du bismuth

Une première application, en cours d'étude, concerne la stabilisation de nanofils de bismuth au sein des nanotubes de silice afin d'obtenir des propriétés exacerbées par l'effet de taille (application en thermoélectricité). Pour cela, le bismuth est introduit dans les nanotubes de silice (issue du traitement acide des fibres de chrysotile) à l'aide d'une enclume de diamant qui permet d'atteindre de hautes conditions de pression et de température. L'échantillon est ensuite

ramené à température ambiante et pression atmosphérique puis est analysé à l'aide de différentes techniques (DRX, MEB-EDS, TEM, etc.)

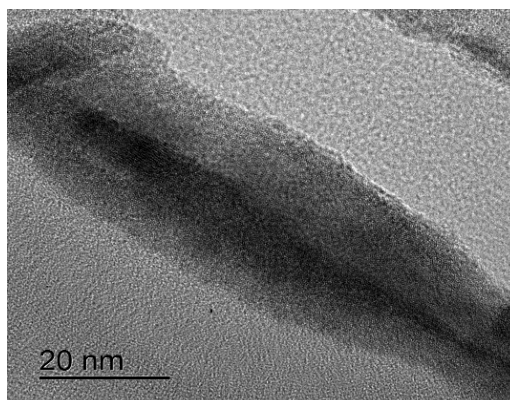


Figure V.21 : Analyse des nanotubes de bismuth à l'intérieur des nanotubes de silice au TEM

V.4.2 Application biomédicale

Une seconde application envisagée est l'utilisation des nanotubes (SiO_2Chry et/ou SiO_2Floc) comme adsorbant de bio-molécules. En effet, la taille des pores des nanotubes semble adaptée à l'adsorption de certaines grosses molécules. Un début de collaboration avec le laboratoire MADIREL de Marseille a donné lieu à des premiers résultats. Ce laboratoire réunit des spécialistes de plusieurs domaines comme l'élaboration de matériaux divisés ou encore sur la modélisation des phénomènes interfaciaux. Une entente avec Oliver Shäff (CR) et Laurence Tortet (MCF) de l'équipe IMPACT (Interfaces entre phases condensées et transport) a permis, dans un premier temps, de cibler deux molécules : le p-crésol et la créatinine. Le p-crésol est une substance chimique très utilisée dans l'industrie (parfums, colorants, etc.) mais une trop importante exposition à cette molécule peut impliquer une toxicité rénale, hépatique et neurologique. La créatinine est une molécule utilisée comme molécule sonde qui permet de mettre en évidence les insuffisances rénales ou dysfonctionnement musculaire. Dans le cas de personnes souffrants d'urémie, la concentration en créatinine peut atteindre $2\,000\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ contre $100\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ en moyenne pour un patient sein.

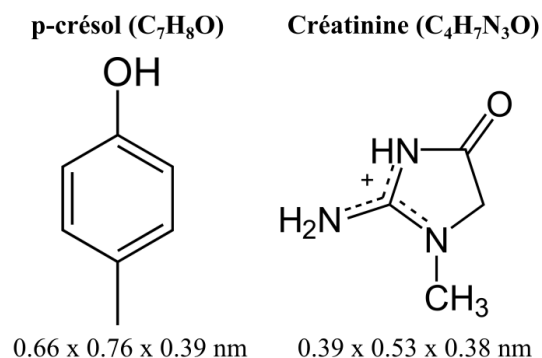


Figure V.22 : Dimensions et formules du p-crésol et de la créatinine [174, 175]

L'élimination par adsorption de ces deux molécules a donc été étudiée avec l'utilisation des nanotubes de silice. Pour le moment les résultats ne sont pas significatifs pour être publiés mais de prochains essais sont envisagés.

V.4.3 Application en catalyse : greffage de métaux de transitions

Une dernière application envisagée est celle de la catalyse. En effet, différentes études ont montré que la silice mésoporeuse Si-MCM41, qui est similaire aux nanotubes de silice, peut trouver une utilité dans ce domaine. En effet ce type de silice, possède une très grande surface spécifique ainsi que des pores bien définis d'une taille comprise entre 2 et 10 nm. Cependant, cette silice doit subir un greffage du fait que sa charpente n'est pas chargée. Pour améliorer l'efficacité de ce greffage certains cations trivalent (Al³⁺, Mn³⁺, etc.) peuvent venir substituer les silicium (Si⁴⁺) présents dans les murs de cette silice lors de la synthèse initiale du matériau. Toutefois l'étude de Weckhuysen et al. [176] a montré que l'efficacité d'un greffage d'un complexe de chromium acetyl acetonate [Cr(acac)₃] sur une silice Si-MCM41 est proche de celle d'une Al-MCM41. La différence est que le complexe est plus stable thermiquement sur la l'Al-MCM41 que sur la Si-MCM41. Ce greffage prend place à l'intérieur des pores ce qui pourrait être intéressant vis-à-vis de la structure des nanotubes de silice. Une fois le greffage réalisé sur le matériau, celui-ci devient actif et peut être utilisé dans la polymérisation de l'éthylène. Cet exemple ainsi que d'autres sont ainsi envisagés quant à l'utilisation des nanotubes dans le domaine de la catalyse.

Conclusion et perspectives

Afin de répondre aux problématiques écologique et économique du traitement des Matériaux Contenant de l'Amiante (MCA), un procédé complet permettant de traiter de manière optimale ces déchets a été proposé. Cette étude a été réalisée sur différents types de déchets possédant chacun une composition et une morphologie différentes. Ces déchets ont d'abord été caractérisés à l'aide de différentes techniques puis ils ont subi deux traitements : un traitement en milieu acide et un autre en milieu alcalin. Pour finir différentes voies de valorisation des sous-produits ont été proposées afin répondre aux problématiques citées plus haut.

L'adaptation du procédé au type de déchet est la démarche incontournable de ces travaux. Pour cela les déchets ont subi une étape de caractérisation permettant de les classer selon le type d'amiante qui les compose. Sur l'ensemble des techniques analytiques mise en oeuvre, deux d'entre elles sont à retenir : la première est la microscopie électronique à balayage (MEB) avec analyse chimique couplée (EDS) qui permet d'identifier les fibres et déterminer leur composition chimique. Cette technique permet aussi d'obtenir la composition chimique de la matrice cimentaire. Cette composition va directement impacter les procédés de valorisation des sous-produits obtenus après le traitement des déchets. La seconde technique d'analyse choisie est la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet, notamment, de faire la distinction grâce aux diffractogrammes entre les différentes fibres d'amphibole (dont la composition chimique est très similaire) et qui peuvent être présentes dans le MCA. Trois déchets ont donc été caractérisés :

- Le MCA Tuile de toit composé de fibres de chrysotile et d'une matrice de type cimentaire
- Le MCA Joint de tuyaux composé de fibres de chrysotile et de crocidolite et d'une matrice de type cimentaire
- Le MCA Flocage composé de fibres de chrysotile et d'une matrice de type gypse.

Après la caractérisation complète des déchets, la première étape du procédé consiste à traiter les déchets en milieu acide. Cette étape permet la dissolution de la matrice et la décomposition des fibres de chrysotile. Pour les déchets contenant uniquement ce type de fibre, une silice amorphe est récupérée en sortie de réacteur. Cette silice est composée d'un mélange de

nanotubes (fibres) et d'agrégats de silice. Pour les déchets contenant initialement des fibres d'amphibole (crocidolite dans notre cas) le traitement acide ne permet pas leur dissolution. Un mélange de silice et de fibres d'amphibole est ainsi récupéré en fin de traitement acide. Parmi les acides possibles (acide nitrique, chlorhydrique et sulfurique), l'acide nitrique a été retenu pour notre étude car il permet une dissolution efficace du déchet et l'ensemble des ions générés restent en solution permettant une valorisation ultérieure efficace.

Pour les déchets contenant des amphiboles, le mélange silice/fibres d'amphibole obtenu après traitement en milieu acide subira une deuxième étape sous conditions hydrothermales en milieu alcalin. Ce traitement est réalisé en température au sein d'un autoclave avec de la soude conduisant une dissolution complète du mélange. La solution obtenue est composée de sodium et de silicium. Le fer présent dans les fibres d'amphibole est retrouvé sous la forme d'une suspension « colloïdale » en très faible quantité.

Trois phases sont donc obtenues à la suite de ces deux étapes :

- Une phase liquide acide contenant du calcium, du magnésium, du fer, de l'aluminium et du soufre
- Une phase solide de silice pure (99%)
- Une phase liquide basique contenant du sodium et du silicium

Deux voies de valorisation principale ont été mise en place sur ces trois phases. La première est la précipitation des ions contenus dans la phase liquide acide permettant ainsi la récupération quasi-sélective des ions sous formes d'hydroxydes. La deuxième voie concerne la synthèse de la nitrate-cancrinite (zéolithe possédant de bonnes propriétés d'adsorption) utilisant la silice pure et la solution basique comme précurseur de silicium. Une analyse DRX a permis de confirmer la synthèse de la phase nitrate-cancrinite.

La capacité d'adsorption ionique de cette zéolithe a été étudiée pour des applications dans le domaine de la dépollution. Pour cela trois cations Pb^{2+} , Sr^{2+} et Y^{3+} ont été choisis. Les résultats ont montré que la nitrate-cancrinite synthétisée permettait l'adsorption de 0.905 mmol de plomb, 0,637 mmol de strontium et 0,550 mmol d'yttrium par gramme de zéolithe. Comparés à la littérature, ces résultats sont encourageants mais peuvent encore être améliorés notamment en optimisant la synthèse de la nitrate-cancrinite.

Pour finir, une étude fondamentale des nanotubes de silice a été menée afin d'estimer leur potentiel d'application. Ces nanotubes sont issus du traitement des fibres de chrysotile pure par

la voie acide. Les caractérisations de ces nanotubes montrent qu'ils possèdent de grandes similitudes avec la silice mésoporeuse industrielle autrement appelée Si-MCM41. En outre, le traitement thermique des nanotubes a montré qu'il était possible de faire cristalliser la paroi de ces nanotubes. On observe une cristallisation partielle à partir de 600°C. Cependant, il a été remarqué qu'un traitement à plus de 800°C provoque l'effondrement de la paroi des tubes qui deviennent alors des fibres pleines (effet de « collapse »).

En ce qui concerne les perspectives de cette étude, la commande d'un pilote laboratoire va permettre d'étudier la faisabilité du procédé à plus grande échelle. La gestion des nouvelles contraintes liées au « scale-up » permettra de préparer de futurs essais à l'échelle pilote industrielle. L'optimisation du procédé complet sera mise en œuvre afin de réduire les coûts globaux du traitement des déchets. Pour cela, différents paramètres expérimentaux (température, temps de traitement, etc.) pourront être ajustés sur les nouveaux essais menés avec ce pilote. Le traitement en gros volumes des déchets permettra l'obtention d'une plus grande quantité de sous-produits permettant de poursuivre les travaux de recherches notamment concernant la synthèse de zéolithes.

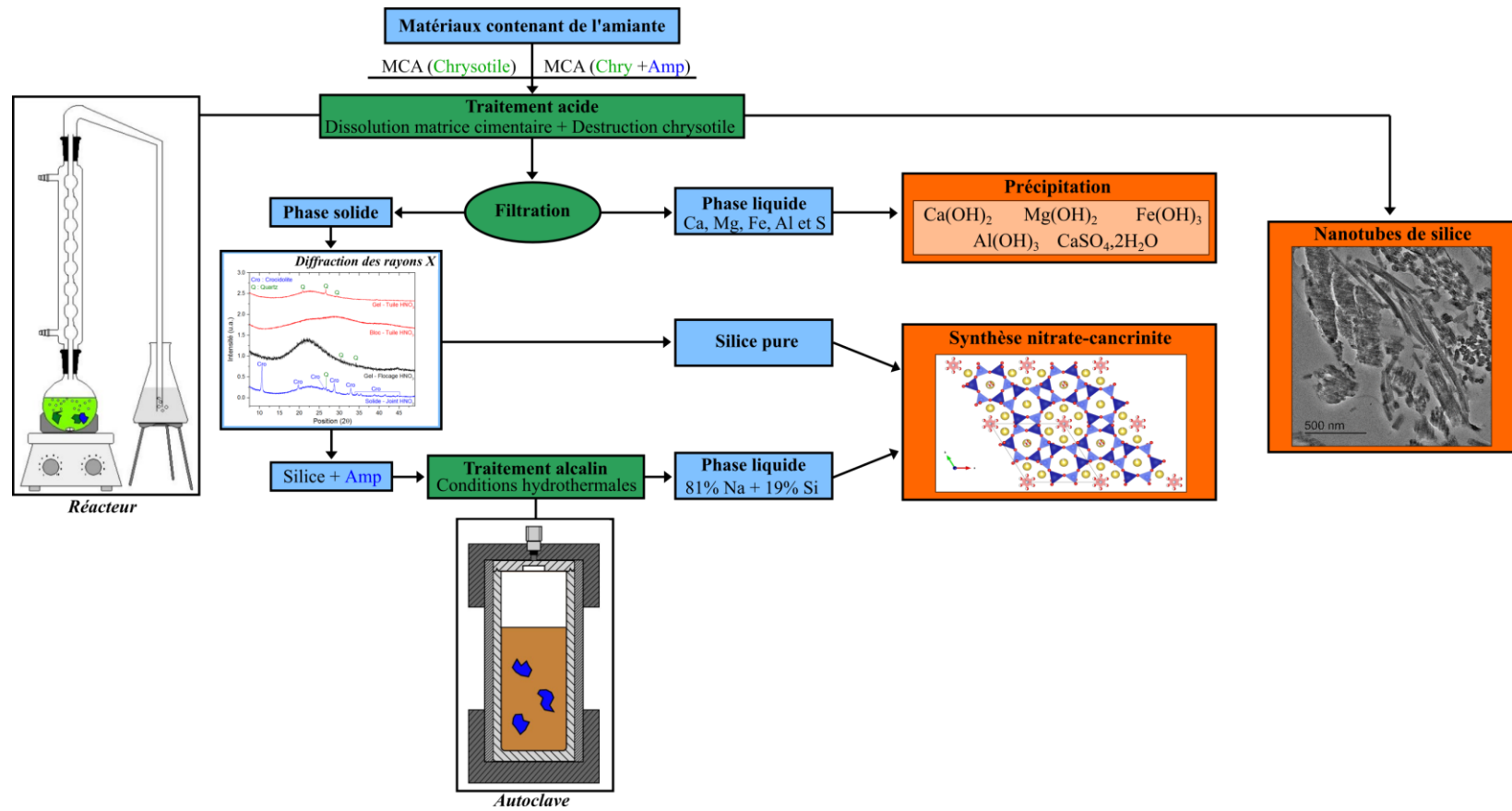
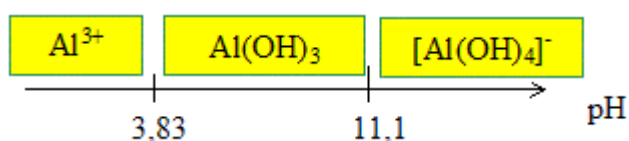


Figure Conclusion.1 : Procédé complet du traitement des déchets contenant de l'amiante

Annexes

Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

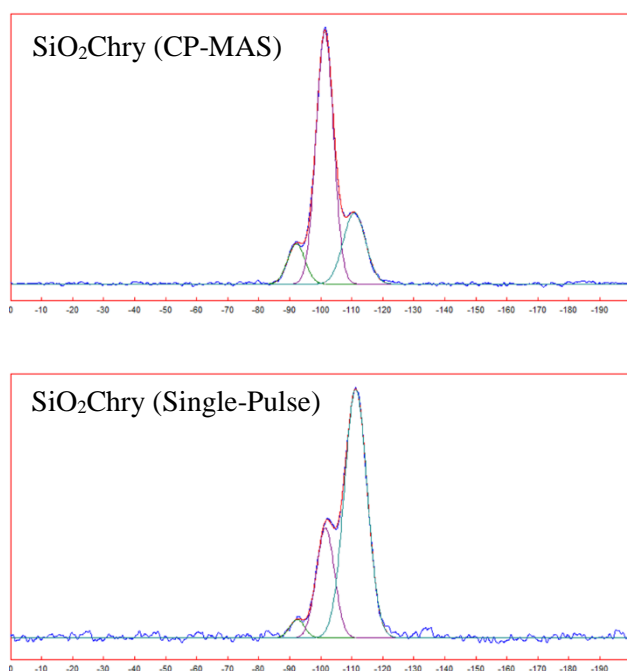
L'hydroxyde Al(OH)_3 , comme l'ion Al^{3+} , peut conduire au complexe $[\text{Al(OH)}_4]^-$ dont la constante de dissociation globale est $\text{pKd} = 35$. Ainsi les calculs permettent d'obtenir le diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH :



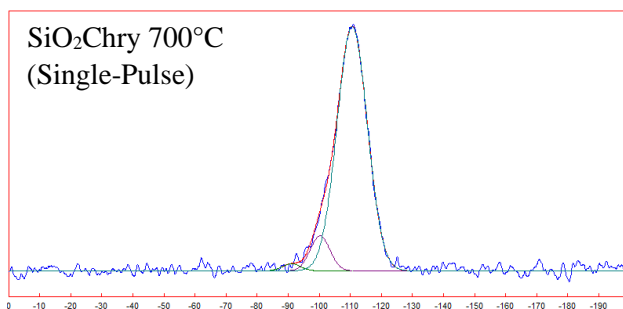
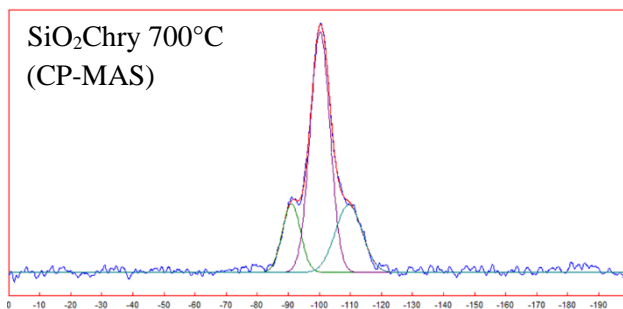
Annexe 1 : Diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH (www.chimix.com)

Modélisation mathématique des pics RMN

Lors des mesures RMN (^{29}Si) menées sur les nanotubes non-traités et traités à 700°C , la modélisation mathématique des spectres a permis d'obtenir les positions et intensités des pics.

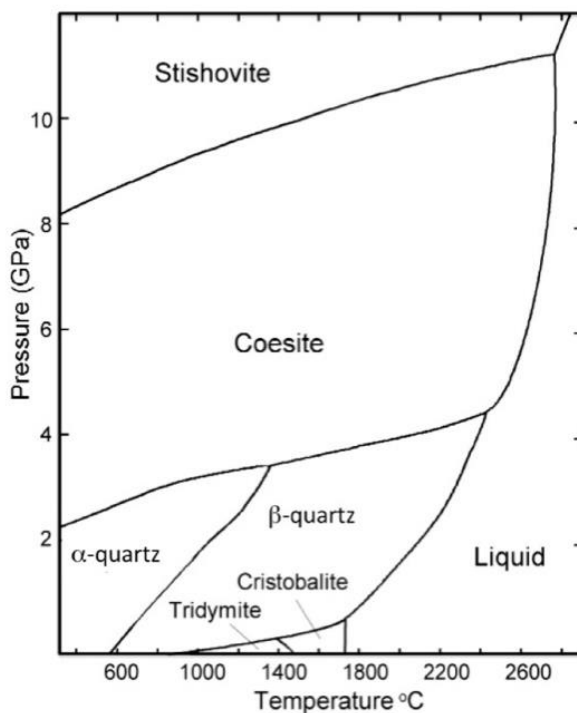


Annexe 2 : Analyse RMN en CP-MAS et Single-Pulse des nanotubes de silice non traités



Annexe 3 : Analyse RMN en CP-MAS et Single-Pulse des nanotubes de silice traités à 700°C

Diagramme de phase de la silice



Annexe 4 : Diagramme de phase de la silice (www.chegg.com)

Références bibliographiques

- [1] L. République Française, www.legifrance.gouv.fr (07/12/2018).
- [2] F.J. Wicks, D.S. Ohanley, Serpentine Minerals - Structures And Petrology, *Rev. Mineral.*, 19 (1988) 91-167.
- [3] A. Pacella, G.B. Andreozzi, J. Fournier, Detailed crystal chemistry and iron topochemistry of asbestos occurring in its natural setting: A first step to understanding its chemical reactivity, *Chemical Geology*, 277 (2010) 197-206.
- [4] S.H. Gaines RV, Ford EE, Mason B, Rosenzweig A, Dana's New Mineralogy, (1997).
- [5] B.E. Warren, The structure of Chrysotile $H_4Mg_3Si_2O_9$, *Z. Kristall.*, 76 (1930) 201-210.
- [6] B.E.a.H. Warren, K.W, The random structure of chrysotile asbestos, *Physics revue*, 59 (1941) 925.
- [7] G.W. Brindley, Varieties Of Order And Disorder In Layer Silicates, *Bulletin De Mineralogie*, 103 (1980) 395-403.
- [8] K. Yada, Study Of Chrysotile Asbestos By A High Resolution Electron Microscope, *Acta Crystallographica*, 23 (1967) 704-&.
- [9] G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A.E. Gualtieri, M. Leoni, I.G. Lesci, N. Roveri, Tubular-shaped stoichiometric Chrysotile nanocrystals, *Chemistry-a European Journal*, 10 (2004) 3043-3049.
- [10] K. Yada, Study Of Microstructure Of Chrysotile Asbestos By High Resolution Electron Microscopy, *Acta Crystallographica Section a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography*, A 27 (1971) 659-&.
- [11] E.J.W. Whittaker, The Structure Of Chrysotile, *Acta Crystallographica*, 6 (1953) 747-748.
- [12] E.J.W.W. F. J. Wicks, A reappraisal of the structures of the serpentine minerals, *The Canadian Mineralogist*, 13 (1975) 227-243.
- [13] L. Pauling, The structure of me chlorites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 16 (1930) 578-582.
- [14] B.E. Warren, The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles, *Z. Kristall.*, 72 (1930) 493-517.
- [15] E.J.W. Whittaker, The Crystal Chemistry Of The Amphiboles, *Acta Crystallographica*, 13 (1960) 291-298.
- [16] R.M. Papike JJ, Clark JR, Crystal chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements, *Mineralogical Society of America Special Paper*, 2 (1969) 117-137.

- [17] F.C. Hawthorne, G. Della Ventura, R. Oberti, J.L. Robert, G. Iezzi, Short-range order in minerals: Amphiboles, *Can. Mineral.*, 43 (2005) 1895-1920.
- [18] M.J. Luys, G.L. Deroy, F. Adams, E.F. Vansant, Cation Site Population In Amphibole Asbestos - A Mossbauer Study, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 79 (1983) 1451-1459.
- [19] M. Schindler, E. Sokolova, Y. Abdu, F.C. Hawthorne, B.W. Evans, K. Ishida, The crystal chemistry of the gedrite-group amphiboles. I Crystal structure and site populations, *Mineral. Mag.*, 72 (2008) 703-730.
- [20] M. Harper, B. Van Gosen, O.S. Crankshaw, S.S. Doorn, T.J. Ennis, S.E. Harrison, Characterization of Lone Pine, California, Tremolite Asbestos and Preparation of Research Material, *The Annals of Occupational Hygiene*, 59 (2015) 91-103.
- [21] I.J. Selikoff, and Lee, D.H.K., *Asbestos and disease*, New York, Academic Press, (1978) 549p.
- [22] P. Gross, and Braun, D.C., *Toxic and biomedical effects of fibers—Asbestos, talc, inorganic fibers, man-made vitreous fibers, and organic fibers*: Park Ridge, Noyes Publications, (1984) 257p.
- [23] O. Bowles, *Asbestos : The silk of the mineral kingdom*, (1946) 39p.
- [24] B. Haag, *Asbestos—Its sources, extraction, preparation, manufacture and uses in industry and engineering*, (1928) 88 p.
- [25] O. Bowles, *Asbestos: U.S*, Bureau of Mines Bulletin 403, (1937) 92 p.
- [26] O. Bowles, *Asbestos—Domestic and foreign deposits*, U.S. Bureau of Mines Information Circular 6790, (1934) 24 p.
- [27] R.L. Virta, *Worldwide Asbestos Supply and Consumption Trends from 1900 through 2003*, U.S. Geological Survey, (2006).
- [28] AMSA, Mine amiante, www.agence-amiante.fr, (12/09/2018).
- [29] D.V. Rosato, *Asbestos—Its industrial applications*: New York, Reinhold Publishing Corp., (1959) 214 p.
- [30] W.E. Sinclair, *Asbestos—Its origin, production, and utilization* (2d ed.), London, Mining Publications, 512 p (1959).
- [31] A. International Ban Asbestos Secretariat, www.ibasecretariat.org (07/12/2018).
- [32] J.E. Alleman, and Mossman, B.T., *Asbestos revisited*, *Scientific American*, 277 (1997) 70-75.
- [33] R.L. Virta, *Asbestos—Geology, mineralogy, mining, and uses*, U.S. Geological Survey Open-File, Report 02-149 (2002) 35 p.
- [34] S.K. Mohanty, C. Gonneau, A. Salamatipour, R.A. Pietrofesa, B. Casper, M. Christofidou-Solomidou, J.K. Willenbring, Siderophore-mediated iron removal from chrysotile: Implications for asbestos toxicity reduction and bioremediation, *J. Hazard. Mater.*, 341 (2018) 290-296.

- [35] INRS, Amiante Fiche toxicologique n°145, www.inrs.fr, (12/09/2018).
- [36] S. Toyokuni, Role of iron in carcinogenesis: cancer as a ferrototoxic disease, *Cancer science*, 100 (2009) 9-16.
- [37] D.W. Kamp, P. Graceffa, W.A. Pryor, S.A. Weitzman, The role of free radicals in asbestos-induced diseases, *Free Radical Biology and Medicine*, 12 (1992) 293-315.
- [38] K.R. Maples, N.F. Johnson, Fiber-induced hydroxyl radical formation: correlation with mesothelioma induction in rats and humans, *Carcinogenesis*, 13 (1992) 2035-2039.
- [39] H. Dong, A. Buard, A. Renier, F. Levy, L. Saint-Etienne, M.C. Jaurand, Role of oxygen derivatives in the cytotoxicity and DNA damage produced by asbestos on rat pleural mesothelial cells in vitro, *Carcinogenesis*, 15 (1994) 1251-1255.
- [40] J.A. Hardy, A.E. Aust, The effect of iron binding on the ability of crocidolite asbestos to catalyze DNA single-strand breaks, *Carcinogenesis*, 16 (1995) 319-325.
- [41] J.S. Harington, K. Miller, G. Macnab, Hemolysis by asbestos, *Environmental Research*, 4 (1971) 95-117.
- [42] S.H. Chew, S. Toyokuni, Malignant mesothelioma as an oxidative stress-induced cancer: An update, *Free Radical Biology and Medicine*, 86 (2015) 166-178.
- [43] O.a. INRS, www.inrs.fr (07/12/2018).
- [44] S. Bordebeure, Déchets amiantés, Fiche technique ADEME, (2017).
- [45] F.D. Pooley, The Identification Of Asbestos Dust With An Electron Microscope Microprobe Analaser, *The Annals of Occupational Hygiene*, 18 (1975) 181-186.
- [46] INRS, Identification de la présence d'amiante dans les matériaux de construction, (2010).
- [47] V.e.P. Nouvel, J.P., Gestion de la fin de vie des matériaux à base d'amiante et autres matériaux fibreux, RECORD, (2016).
- [48] R. Kusiorowski, T. Zaremba, J. Piotrowski, J. Adamek, Thermal decomposition of different types of asbestos, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2012) 693-704.
- [49] G.W. Brindley, J. Zussman, A Structural Study Of The Thermal Transformation Of Serpentine Minerals To Forsterite, *American Mineralogist*, 42 (1957) 461-474.
- [50] C.J. MARTIN, The thermal decomposition of chrysotile, *Mineralogical Magazine*, 41 (1977) 453-459.
- [51] T. Zaremba, M. Peszko, Investigation of the thermal modification of asbestos wastes for potential use in ceramic formulation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2008) 873-877.
- [52] A.F. Gualtieri, A. Tartaglia, Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics, *J. European Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1409-1418.

- [53] P. Vast, Andri, Egrave, V. S, M.A.U. Martines, J.P. Auffredic, M. Poulain, Y. Messaddeo, Treatment and Destruction of Inorganic Fibers Wastes Like Asbestos by Sodium Polyphosphate, Phosphorus Research Bulletin, 15 (2004) 68-82.
- [54] M. Fujishige, R. Sato, A. Kuribara, I. Karasawa, A. Kojima, CaCl₂ addition effect and melt formation in low-temperature decomposition of chrysotile with CaCO₃, J. Ceram. Soc. Jpn., 114 (2006) 844-848.
- [55] R. Kusiorowski, T. Zaremba, J. Piotrowski, A. Gerle, Thermal decomposition of asbestos-containing materials, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 113 (2013) 179-188.
- [56] A.F. Gualtieri, C. Cavenati, I. Zanatto, M. Meloni, G. Elmi, M.L. Gualtieri, The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200 degrees C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures, J. Hazard. Mater., 152 (2008) 563-570.
- [57] S.Y. Min, S. Maken, J.W. Park, A. Gaur, J.S. Hyun, Melting treatment of waste asbestos using mixture of hydrogen and oxygen produced from water electrolysis, Korean J. Chem. Eng., 25 (2008) 323-328.
- [58] F. Dellisanti, P.L. Rossi, G. Valdre, Remediation of asbestos containing materials by Joule heating vitrification performed in a pre-pilot apparatus, International Journal of Mineral Processing, 91 (2009) 61-67.
- [59] S. Hashimoto, H. Takeda, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, Y. Iwamoto, K. Fukuda, Detoxification of industrial asbestos waste by low-temperature heating in a vacuum, J. Ceram. Soc. Jpn., 116 (2008) 242-246.
- [60] A. Cattaneo, A.F. Gualtieri, G. Artioli, Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD, Phys. Chem. Miner., 30 (2003) 177-183.
- [61] T.H.F.W. Ball C. , The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions, Min. Mag., 33 (1963) 467-482.
- [62] T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, O. Chiba, H. Ishiwata, T. Takanami, Thermal decomposition of chrysotile-containing wastes in a water vapor atmosphere, J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 1199-1201.
- [63] A. Valouma, A. Verganelaki, I. Tetoros, P. Maravelaki-Kalaitzaki, E. Gidakos, Magnesium oxide production from chrysotile asbestos detoxification with oxalic acid treatment, J. Hazard. Mater., 336 (2017) 93-100.
- [64] A. Valouma, A. Verganelaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, E. Gidakos, Chrysotile asbestos detoxification with a combined treatment of oxalic acid and silicates producing amorphous silica and biomaterial, J. Hazard. Mater., 305 (2016) 164-170.
- [65] H. Jo, Y.N. Jang, J.H. Jo, A Low Temperature Detoxification Method for Treatment of Chrysotile-Containing Waste Roofing Slate, Minerals, 7 (2017) 13.
- [66] L.M. Lavkulich, H.E. Schreier, J.E. Wilson, Effects of natural acids on surface properties of asbestos minerals and kaolinite, J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 49 (2014) 617-624.

- [67] K. Yanagisawa, T. Kozawa, A. Onda, M. Kanazawa, J. Shinohara, T. Takanami, M. Shiraishi, A novel decomposition technique of friable asbestos by CHCl₃-decomposed acidic gas, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 593-599.
- [68] M. Hyatt, N.D. MacRae, H.W. Nesbitt, Chemical treatment of chrysotile asbestos in laboratory solutions, *Environment International*, 7 (1982) 215-220.
- [69] N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, M. Kobayashi, H. Horiguchi, Hydrothermal conversion of chrysotile to amorphous silica or brucite, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117 (2009) 1240-1242.
- [70] L. Heasman, G. Baldwin, The Destruction Of Chrysotile Asbestos Using Waste Acids, *Waste Manage. Res.*, 4 (1986) 215-223.
- [71] S. Habaue, T. Hirasa, Y. Akagi, K. Yamashita, M. Kajiwara, Synthesis and property of silicone polymer from chrysotile asbestos by acid-leaching and silylation, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 16 (2006) 155-160.
- [72] S.N. Nam, S. Jeong, H. Lim, Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid, *J Hazard Mater*, 265 (2014) 151-157.
- [73] L.P.] J. Block, L.E. Dolhert, D.F. Myers, L. Hegedus, R.P. Webster, L.E. Kukacka, A novel approach for the in-situ chemical elimination of chrysotile from asbestos-containing fireproofing materials, *Environmental Science and Technology* 11 (2000) 2293–2298.
- [74] A. Pawelczyk, F. Bozek, K. Grabas, J. Checmanowski, Chemical elimination of the harmful properties of asbestos from military facilities, *Waste Manag*, 61 (2017) 377-385.
- [75] A.P. B. Trefler, M. Nowak, The waste free method of utilizing asbestos and the products containing asbestos, *Polish Journal of Chemical Technology*, 6 59.
- [76] T. Hongo, Dissolution of the chrysotile structure in nitric-acid solutions at different pH, *Clay Min.*, 51 (2016) 715-722.
- [77] T. Sugama, R. Sabatini, L. Petrakis, Decomposition of chrysotile asbestos by fluorosulfonic acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 79-88.
- [78] G. Denis, M. Delmas, Procédé de traitement d'un solide amiante, in, WO2009141565A2, 2010.
- [79] A. Pawelczyk, F. Bozek, K. Grabas, J. Checmanowski, Chemical elimination of the harmful properties of asbestos from military facilities, *Waste Management*, 61 (2017) 377-385.
- [80] D.M. Timmons, Système et procédé pour le traitement de l'amiante, in, WO2010039737A2, 2010.
- [81] D.M. Timmons, Systeme et procede pour acclerer la transformation de l'amiante dans le processus de transformation mineralogique, in, EP1919637A1, 2007.
- [82] F. Colangelo, R. Cioffi, M. Lavorgna, L. Verdolotti, L. De Stefano, Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste, *J. Hazard. Mater.*, 195 (2011) 391-397.

- [83] P. Plescia, D. Gizzi, S. Benedetti, L. Camilucci, C. Fanizza, P. De Simone, F. Paglietti, Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste, *Waste Management*, 23 (2003) 209-218.
- [84] F. Turci, M. Tomatis, S. Mantegna, G. Cravotto, B. Fubini, A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 15 (2008) 420-427.
- [85] K. Granat, D. Nowak, M. Pigieli, W. Florczak, B. Opyd, Application of microwave radiation in innovative process of neutralising asbestos-containing wastes, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 15 (2015) 188-194.
- [86] D.N. Boccaccini, C. Leonelli, M.R. Rivasi, M. Romagnoli, P. Veronesi, G.C. Pellacani, A.R. Boccaccini, Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials, *J. European Ceram. Soc.*, 27 (2007) 1855-1858.
- [87] C. Leonelli, P. Veronesi, D.N. Boccaccini, M.R. Rivasi, L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, D. Rabitti, G.C. Pellacani, Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics, *J. Hazard. Mater.*, 135 (2006) 149-155.
- [88] A. Averroes, H. Sekiguchi, K. Sakamoto, Treatment of airborne asbestos and asbestos-like microfiber particles using atmospheric microwave air plasma, *J. Hazard. Mater.*, 195 (2011) 405-413.
- [89] A. Viani, A.F. Gualtieri, Recycling the product of thermal transformation of cement-asbestos for the preparation of calcium sulfoaluminate clinker, *J Hazard Mater*, 260 (2013) 813-818.
- [90] R. Kusiorowski, T. Zaremba, J. Piotrowski, J. Podworny, Utilisation of cement-asbestos wastes by thermal treatment and the potential possibility use of obtained product for the clinker bricks manufacture, *J. Mater. Sci.*, 50 (2015) 6757-6767.
- [91] K.W. Ryu, Y.N. Jang, M.G. Lee, Enhancement of Chrysotile Carbonation in Alkali Solution, *Materials Transactions*, 53 (2012) 1349-1352.
- [92] F. Larachi, I. Daldoul, G. Beaudoin, Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 3051-3075.
- [93] A.H.A. Park, L.S. Fan, CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process, *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 5241-5247.
- [94] A.H.A. Park, R. Jadhav, L.S. Fan, CO₂ mineral sequestration: Chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine, *Can. J. Chem. Eng.*, 81 (2003) 885-890.
- [95] M. Radvanec, L. Tucek, J. Derco, K. Cechovska, Z. Nemeth, Change of carcinogenic chrysotile fibers in the asbestos cement (eternit) to harmless waste by artificial carbonatization: Petrological and technological results, *J. Hazard. Mater.*, 252 (2013) 390-400.
- [96] G. Gadikota, C. Natali, C. Boschi, A.H. Park, Morphological changes during enhanced carbonation of asbestos containing material and its comparison to magnesium silicate minerals, *J Hazard Mater*, 264 (2014) 42-52.

- [97] K. Anastasiadou, D. Axiotis, E. Gidakos, Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions, *J Hazard Mater*, 179 (2010) 926-932.
- [98] A.w.a.f. (28/11/2018).
- [99] V. Geoffroy, Haines, J., Cambon, O., Bore, C., Balmer, W. et Vaquer, Y., Neutralisation des dangers inhérents aux déchets d'amiantes et perspectives de valorisation, *VALMIANTE 2*, (2015).
- [100] P.G. M. Chabanel, *Liaison chimique et spectroscopie*, Ellipses.
- [101] J.M.C.a.P.R. Griffins, *Handbook of vibrational spectroscopy*, 1 (2002).
- [102] L.H.D. N.B. Colthup, S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 3 (1964).
- [103] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, 121 (1928) 501.
- [104] G. Anbalagan, G. Sivakumar, A.R. Prabakaran, S. Gunasekaran, Spectroscopic characterization of natural chrysotile, *Vibrational Spectroscopy*, 52 (2010) 122-127.
- [105] S. France, technique d'analyse RMN, www.sciencefrance.com, (12/09/2018).
- [106] V. Thirion-Merle, *Spectrométrie de fluorescence X*, HAL (2014).
- [107] H.M. Rietveld, *J.Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [108] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 3-9.
- [109] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), in: *Pure and Applied Chemistry*, 2015, pp. 1051.
- [110] S. Ahmed, A. Ramli, S. Yusup, CO₂ adsorption study on primary, secondary and tertiary amine functionalized Si-MCM-41, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 51 (2016) 230-238.
- [111] M. Fujishige, A. Kuribara, I. Karasawa, A. Kojima, Low-temperature pyrolysis of crocidolite and amosite using calcium salts as a flux, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115 (2007) 434-439.
- [112] E. Foresti, E. Fornero, I.G. Lesci, C. Rinaudo, T. Zuccheri, N. Roveri, Asbestos health hazard: a spectroscopic study of synthetic geoinspired Fe-doped chrysotile, *J Hazard Mater*, 167 (2009) 1070-1079.
- [113] I.R. Lewis, N.C. Chaffin, M.E. Gunter, P.R. Griffiths, Vibrational spectroscopic studies of asbestos and comparison of suitability for remote analysis, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 52 (1996) 315-328.
- [114] V. Šontevska, G. Jovanovski, P. Makreski, Minerals from Macedonia. Part XIX. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some sheet silicate minerals, *Journal of Molecular Structure*, 834-836 (2007) 318-327.

- [115] L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Zheng, D. Zhao, R. Liu, Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295 (2006) 436-439.
- [116] H. Suquet, *Effects of Dry Grinding and Leaching on the Crystal Structure of Chrysotile*, 1989.
- [117] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 1518-1522.
- [118] C.M.M. T.L Hughes, T.G.J Jones, S.E Pelham, P. Fletcher, C. Hall, Determining cement composition by fourier transform infrared spectroscopy, *Advn Cem Bas Mat*, 2 (1995) 91 - 104.
- [119] R. Ylmén, U. Jäglid, B.-M. Steenari, I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 433-439.
- [120] S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, *International Journal of Mineral Processing*, 83 (2007) 36-46.
- [121] G. Alexander, M. Mercedes Maroto-Valer, P. Gafarova-Aksoy, Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation, *Fuel*, 86 (2007) 273-281.
- [122] Z.H. Li, R.S. Bowman, Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 2407-2412.
- [123] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The Exchange Adsorption Of Ions From Aqueous Solutions By Organic Zeolites .2, *Journal of the American Chemical Society*, 69 (1947) 2836-2848.
- [124] C.D. Chang, A.J. Silvestri, The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts, *Journal of Catalysis*, 47 (1977) 249-259.
- [125] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, *Nature*, 461 (2009) 246.
- [126] H.-L. Chang, W.-H. Shih, Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 4185-4191.
- [127] Q. Liu, H. Xu, A. Navrotsky, Nitrate cancrinite: Synthesis, characterization, and determination of the enthalpy of formation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87 (2005) 146-152.
- [128] A.V. Borhade, T.A. Kshirsagar, A.G. Dholi, J.A. Agashe, Removal of Heavy Metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ From Aqueous Solutions Using Synthesized Azide Cancrinite, Na₈[AlSiO₄]₆(N₃)_{2.4}(H₂O)_{4.6}, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60 (2015) 586-593.
- [129] A.V. Borhade, T.A. Kshirsagar, S.G. Wakchaure, A.G. Dholi, Synthesis, characterization and gas sensing performance of aluminosilicate azide cancrinite, *Bulletin of Materials Science*, 39 (2016) 1557-1563.
- [130] K. Hackbarth, T.M. Gesing, M. Fechtelkord, F. Stief, J.C. Buhl, Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite Na₈[AlSiO₄]₆CO₃(H₂O)_{3.4}, grown under low-temperature hydrothermal conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30 (1999) 347-358.

- [131] W. Qiu, Y. Zheng, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2009) 483-488.
- [132] K.J. Sung, K.M. A, The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77 (2002) 633-640.
- [133] S. Ahmed, S. Chughtai, M.A. Keane, The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na · Y zeolite, *Separation and Purification Technology*, 13 (1998) 57-64.
- [134] M.A. Keane, The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138 (1998) 11-20.
- [135] A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de' Gennaro, C. Colella, NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 37 (2000) 337-343.
- [136] S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, W.A. Carvalho, Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005) 424-431.
- [137] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 309-314.
- [138] B. Biškup, B. Subotić, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation and Purification Technology*, 37 (2004) 17-31.
- [139] R. Shawabkeh, A. Al-Harashseh, M. Hami, A. Khlaifat, Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel*, 83 (2004) 981-985.
- [140] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M.A. El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.*, 127 (2005) 211-220.
- [141] U. Wingenfelder, C. Hansen, G. Furrer, R. Schulin, Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 4606-4613.
- [142] Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37 (2003) 948-952.
- [143] J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite— a comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, 38 (2004) 1893-1899.
- [144] C. Cabrera, C. Gabaldón, P. Marzal, Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 (2005) 477-481.
- [145] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, F. Gharibi, G. McKay, V.K. Gupta, S. Harikaranahalli Puttaiah, N. Marzban, Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems, *Chemical Engineering Journal*, 346 (2018) 258-270.

- [146] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.a.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1143-1149.
- [147] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Band, 24 (1898) 1-39.
- [148] C.-W. Wong, J.P. Barford, G. Chen, G. McKay, Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 698-707.
- [149] Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay, Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 1633-1645.
- [150] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [151] I. Langmuir, The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [152] H. Freundlich, W. Heller, The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene, *Journal of the American Chemical Society*, 61 (1939) 2228-2230.
- [153] A.A.a.E.P. Serjeant, The determination of ionization constants, Chapman and Hall, (1984).
- [154] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 2995-2999.
- [155] E.R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 1381-1387.
- [156] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press (an imprint of Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL. 2005. 2544 pp. \$125.96. ISBN 0-8493-0486-5, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 5585-5585.
- [157] L. Canet, P. Seta, Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using lasalocid A as carrier, 2001.
- [158] Y.Z. L.J Chou, Technical Report, Department of Chemical Engineering, (2006).
- [159] S.-Y. Kang, J.-U. Lee, S.-H. Moon, K.-W. Kim, Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, 2004.
- [160] J.P. Chen, L. Wang, Characterization Of A Ca-Alginate Based Ion-Exchange Resin And Its Applications In Lead, Copper, And Zinc Removal, *Separation Science and Technology*, 36 (2001) 3617-3637.
- [161] H. Mimura, T. Kanno, Distribution and Fixation of Cesium and Strontium in Zeolite A and Chabazite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 22 (1985) 284-291.

- [162] H. Mimura, K. Akiba, Adsorption Behavior of Cesium and Strontium on Synthetic Zeolite P, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30 (1993) 436-443.
- [163] J.-C. Buhl, F. Stief, M. Fechtelkord, T.M. Gesing, U. Taphorn, C. Taake, Synthesis, X-ray diffraction and MAS NMR characteristics of nitrate cancrinite $\text{Na}_7.6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)1.6(\text{H}_2\text{O})_2$, *Journal of Alloys and Compounds*, 305 (2000) 93-102.
- [164] A.J. Schwanke, C.W. Lopes, S.B.C. Pergher, Synthesis of Mesoporous Material from Chrysotile-Derived Silica, *Materials Sciences and Applications*, 04 (2013) 68-72.
- [165] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M.E. Davis, Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite, *Microporous Materials*, 4 (1995) 1-20.
- [166] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogy*, 69 (1984) 622-644.
- [167] R.K. Biswas, P. Khan, S. Mukherjee, A.K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, K. Muraleedharan, Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS, *J. Non-Cryst. Solids*, 488 (2018) 1-9.
- [168] J.C. Mikkelsen, F.L. Galeener, Thermal equilibration of raman active defects in vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 37 (1980) 71-84.
- [169] G. Hu, W. Li, J. Xu, G. He, Y. Ge, Y. Pan, J. Wang, B. Yao, Substantially reduced crystallization temperature of SBA-15 mesoporous silica in NaNO_3 molten salt, *Materials Letters*, 170 (2016) 179-182.
- [170] I.P. Swainson, M.T. Dove, D.C. Palmer, Infrared and Raman spectroscopy studies of the α - β phase transition in cristobalite, *Phys. Chem. Miner.*, 30 (2003) 353-365.
- [171] G.D. Chukin, V.I. Malevich, Infrared spectra of silica, *Journal of Applied Spectroscopy*, 26 (1977) 223-229.
- [172] L.V. J.L Bantignies, D. Maurin, P. Hermet, P. Dieudonné, M.W.C Man, J.R, Bartlett, C. Bied, J.L Sauvajol et J.J.E Moreau, Insights into the Self-Directed Structuring of Hybrid Organic-Inorganic Silicas through Infrared Studies, *J. Phys. Chem.*, 110 (2006) 15797 - 15802.
- [173] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, Infrared study of surface modes on silica, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 1298-1303.
- [174] D. Bergé-Lefranc, O. Schäf, R. Denoyel, J.-L. Bergé-Lefranc, R. Guieu, P. Brunet, V. Hornebecq, The extraction of creatinine from a physiological medium by a microporous solid and its quantification by diffuse reflectance UV spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 129 (2010) 144-148.
- [175] D. Bergé-Lefranc, C. Vagner, R. Calaf, H. Pizzala, R. Denoyel, P. Brunet, H. Ghobarkar, O. Schäf, In vitro elimination of protein bound uremic toxin p-cresol by MFI-type zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 153 (2012) 288-293.
- [176] B.M. Weckhuysen, R. Ramachandra Rao, J. Pelgrims, R.A. Schoonheydt, P. Bodart, G. Debras, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, Synthesis, Spectroscopy and Catalysis of $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ Complexes

Références bibliographiques

Grafted onto MCM-41 Materials: Formation of Polyethylene Nanofibres within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates, *Chemistry – A European Journal*, 6 (2000) 2960-2970.

Caractérisation, destruction et recyclage des déchets amiantés

Afin de répondre aux problématiques écologique et économique du traitement des Matériaux Contenant de l'Amiante (MCA), un procédé complet permettant de traiter de manière optimale ces déchets a été proposé. Pour cela, trois types de déchets ont d'abord été analysés par plusieurs techniques de caractérisation complémentaires (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, infrarouge et RMN du solide). Ces analyses ont permis l'identification des différentes phases présentes au sein des déchets. Cette identification est nécessaire, car elle permet d'adapter de manière optimale le procédé de destruction au déchet. La première étape de ce procédé est le traitement en température des MCA dans une solution d'acide nitrique. Elle permet la dissolution de la matrice du déchet et la dénaturation des fibres de chrysotile qui sont présentes dans 95 % des déchets amiantés. Deux phases sont alors récupérées à l'issue de ce traitement : une phase solide composée de silice pure et une phase liquide contenant, notamment, du calcium, du magnésium et du fer. Si les déchets contiennent des fibres de type amphibole (5 % des MCA) ils sont ensuite traités par voie hydrothermale dans un autoclave contenant une solution de soude. Cette étape mène à la dissolution complète du déchet. Une solution basique contenant du silicium est ainsi récupérée. Différentes voies de valorisations ont été développées. Les ions présents dans la solution acide sont récupérés par précipitation sélective des hydroxydes. Une autre voie consiste à synthétiser une zéolithe à partir de la silice pure et de la solution basique. Les isothermes d'adsorption de cette dernière ont été tracés afin de déterminer sa capacité d'adsorption de certains cations métalliques polluants. Pour terminer, une étude fondamentale a été menée sur les nanotubes de silice obtenus avec le traitement de fibres d'amiante pures et différentes applications de ces nanotubes de silice ont été évoquées.

Mots clés: Amiante, traitement thermochimique, zéolithe, adsorption, nanotubes SiO₂.

Characterization, destruction and recycling of asbestos waste

To answer the ecological and economic problems of the treatment of Materials Containing Asbestos (MCA), a complete process allowing to handle in an optimal way these waste was proposed. For that purpose, three types of waste were analyzed by several complementary techniques of characterization (X-rays diffraction, Scanning Electron Microscopy, infrared and NMR spectroscopy). These analyses allowed the identification of the present various phases within waste. This identification is necessary, because it allows to adapt in the optimal way for the destruction of the waste. The first stage of the process is a treatment in temperature of the MCA in a solution of nitric acid leading to the dissolution of the matrix of the waste and the denaturation of the fibers of chrysotile which are present in 95 % of MCA. Two phases are then got back at the end of this treatment: a solid phase of pure silica and a liquid phase containing, in particular, calcium, magnesium and iron ions. If previous waste contains fibers of amphibole type (5 % of the MCA) they are then treated through a hydrothermal process in an autoclave containing a solution of soda. This stage leads to the complete dissolution of the waste. The basic solution containing some silicon is so got back. Various ways of valuations were then developed. The present ions in the acid solution are chemically sorted out by a selective precipitation of hydroxides. Another way consists in synthesizing a zeolite from the pure silica coming from the acid treatment and from the basic solution after hydrothermal treatment. The isotherms of adsorption of this synthesized zeolite were established to determine its capacity of adsorption of certain polluting metallic cations. To finish, a fundamental study was led on the nanotubes of silica obtained after the acid treatment of pure asbestos fibers and diverse applications of these nanotubes of silica were evoked.

Keywords: Asbestos, thermochemical treatment, zeolite, adsorption, SiO₂ nanotubes.